



# Valorización energética de lodos de industria láctea

Ing. Quím. Maite Agostina Amilivia Ramos

Proyecto de Tesis de Maestría presentado a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de la República en cumplimiento parcial de los requerimientos para la obtención del título de Maestría en Ingeniería Química

Tutores

Dr. Martín Torres Brunengo Dr. Luis Yermán Martínez

Tribunal

Dr. Andrés Cuña Dr. Gustavo Domínguez Dr. Iván López Moreda

Montevideo, Uruguay Marzo de 2024

# Contenido

С	ontenid	0				
1.	Intro	oducción				
	1.1.	La industria agropecuaria	en Uruguay7			
	1.2.	El sector Pecuario: la industria lechera y la principal empresa uruguaya7				
	1.3.	Cooperativa Nacional de P	ooperativa Nacional de Productores de Leche8			
	1.4.	La combustión latente: de	finición y potencial tecnología10			
	1.4.2	L. Clasificaciones para	la combustión latente12			
	1.4.2	2. Procesos involucrad	os en la combustión latente13			
	1.4.3	<ol> <li>Reactores de combu</li> </ol>	ustión latente19			
	1.4.4	4. Parámetros operativ	vos clave en un reactor de combustión latente			
	1.4.5	5. Perfil de temperatu	ras dentro del reactor25			
	1.4.6	5. Productos de la com	1bustión latente			
2.	Obje	tivos				
3.	Met	odología				
	3.1.	Materiales: obtención y de	escripción			
	3.2.	Caracterización de las mue	estras			
	3.3.	Preparación de mezclas				
	3.4.	Diseño experimental				
4.	Resu	ıltados y discusión				
	4.1.	Caracterización de materia	a prima			
	4.2.	Caracterización de mezcla	s			
	4.3.	Corridas de reacción de co	mbustión latente 43			
	4.4.	Cromatografía de gases				
	4.5.	Caracterización de cenizas	57			

5. Opt	timización	60	
5.1.	Resultados de optimización	68	
5.2.	Sensibilidad con respecto al costo de transporte de cáscara de arroz	75	
5.3.	Sensibilidad con respecto a las dimensiones del reactor	77	
5.4.	Sensibilidad con respecto al costo del fuel oil	79	
6. Con	nclusiones	80	
Agradecimientos			
Bibliografía			

Tabla 1 - Reacciones que se llevan a cabo en la zona de oxidación18
Tabla 2 - Reacciones que se pueden llevar a cabo en la zona de reducción19
Tabla 3 - Humedades seleccionadas para corridas experimentales
Tabla 4 - Diseño experimental
Tabla 5 - Resultados de caracterización de materia prima       37
Tabla 6 - Caracterización de mezclas por balances. La densidad aparente de las diferentes
mezclas fue obtenida por método analítico42
Tabla 7 - Tiempos y temperaturas máximas obtenidas en las corridas de CL autosostenibles 50
Tabla 8 - Curvas de calibración de gases51
Tabla 9 - Poder calorífico superior de gases (kJ/L) [58]
Tabla 10 – Poder calorífico de mezcla de gases (kJ/L) y energía obtenida (kJ) de los gases
generados en las corridas de CL autosostenibles56
Tabla 11 - Densidad aparente de cenizas obtenidas en las CL autosostenibles

Gráfico 1 - Análisis termogravimétrico del lodo. Mn corresponde a la masa de la muestra a
tiempo n, $M_o$ la masa inicial de la muestra, B el aumento de °C/min y dt( $M_n/M_o$ ) la derivada en
función de tiempo de $M_n/M_o$
Gráfico 2 – Análisis termogravimétrico de la cáscara de arroz. M <sub>n</sub> corresponde a la masa de la
muestra a tiempo n, M <sub>o</sub> la masa inicial de la muestra, B el aumento de °C/min y dt(M <sub>o</sub> /M <sub>o</sub> ) la
derivada en función de tiempo de $M_p/M_p$
Gráfico 3 - Corridas experimentales clasificadas en CL sostenible/no sostenible/borde 44
Gráfico 4 - Corrida 50% Humedad, caudal de aire = 10 sL/min45
Gráfico 5 - Corrida 60% Humedad, caudal de aire = 15 sL/min
Gráfico 6 - Corrida 70% Humedad, caudal de aire = 20 sL/min47
Gráfico 7 - Corrida 50% Humedad, caudal de aire = 10 sL/min52
Gráfico 8 - Corrida 60% Humedad, caudal de aire = 15 sL/min53
Gráfico 9 - Corrida 70% Humedad, caudal de aire = 20 sL/min54
Gráfico 10 - Difracción de rayos X para la ceniza obtenida de la corrida a 50% Humedad y flujo
de aire de 10 L/min58
Gráfico 11 - Difracción de rayos X para la ceniza obtenida de la corrida a 70% Humedad y flujo
de aire de 20 L/min
Gráfico 12 - Energía (eg') obtenida de los gases combustibles de las CL autosostenibles por
gramo de mezcla en el reactor61
Gráfico 13 – Densidad de cenizas de las CL autosostenibles63
Gráfico 14 – Tiempo de resistencia ON de las CL autosostenibles65
Gráfico 15 - Densidad de mezclas de las CL autosostenibles

Gráfico 16 – Energía por área de base de reactor consumida por el compresor en las CL
autosostenibles
Gráfico 17 – Ganancia anual de energía proveniente de gases combustibles obtenidos en la CL
en función de la composición lodo/cáscara de arroz de la mezcla68
Gráfico 18 – Costo anual de disposición de cenizas en función de la composición lodo/cáscara
de arroz de la mezcla69
Gráfico 19 - Costo anual de transporte de cáscara de arroz en función de la composición
lodo/cáscara de arroz de la mezcla70
Gráfico 20 - Costo anual de energía consumida por la resistencia en función de la composición
lodo/cáscara de arroz de la mezcla71
Gráfico 21 - Costo anual de energía consumida por el compresor en función de la composición
lodo/cáscara de arroz de la mezcla72
Gráfico 22 – Ganancia neta anual por la utilización de gases combustibles de mezcla
lodo/cáscara de arroz obtenidos por CL en función de la composición lodo/cáscara de arroz de
la mezcla74
Gráfico 23 – Sensibilidad de la ganancia anual neta respecto al costo de transporte de cáscara
de arroz76
Gráfico 24 - Sensibilidad de la ganancia anual neta respecto a las dimensiones del reactor,
específicamente la relación de altura sobre diámetro (H/D)78
Gráfico 25 - Sensibilidad de la ganancia anual neta respecto al costo del fuel oil

Figura 1 - Producción de leche como porcentaje del total, extraído de [2]
Figura 2 - Imagen satelital del Complejo Industrial de Montevideo (CIM)10
Figura 3 - Vías en un proceso de combustión. Los "otros gases" se refieren al $H_2$ , CO, CH <sub>4</sub> ,
hidrocarburos ligeros y otras trazas de compuestos cuya composición depende de las
condiciones del proceso de combustión, así como la composición del combustible, extraído de
[13]
Figura 4 - Combustión latente, a. Cocorriente y b. Contracorriente, extraído de [13]13
Figura 5 - Transferencia de calor, flujo de aire y dirección de propagación del frente de CL,
extraído de [13]14
Figura 6 - Procesos en a. Cocorriente y b. Contracorriente, extraído de [13]15
Figura 7 - Representación esquemática de un reactor de combustión latente utilizado para el
tratamiento de residuos, extraído de [40]20
Figura 8 - Perfil de temperaturas obtenido dentro de un reactor de combustión latente, extraída
de [40]
Figura 9 - Esquema de un reactor de CL

# 1. Introducción

### 1.1. La industria agropecuaria en Uruguay

Uruguay es un país conocido internacionalmente por su disponibilidad de recursos naturales que lo posiciona con gran ventaja en la cadena de producción de alimentos. Más del 90% de su superficie es apta para la actividad agropecuaria, y eso ha traído como consecuencia que el país se haya convertido en un proveedor mundial y confiable de alimentos y productos agrícolas [1].

El sector agropecuario, permite un ingreso al país equivalente entre el 6-7 % de su PBI. Si se amplía aún más su clasificación, la industria agropecuaria es conocido más bien como un subsector del sector agroindustrial. Este subsector, emplea 210.000 personas (13% de la población activa del Uruguay). El sector agropecuario puede dividirse entre subsectores llamados: pecuaria, agricultura y silvicultura. De acuerdo con el Anuario de Estadísticas Agropecuarias 2023 [2], estos representan el 44, 46,1 y 9,9 %, respectivamente, de los ingresos totales del sector (ver párrafo anterior).

# 1.2. El sector Pecuario: la industria lechera y la principal empresa uruguaya

La industria láctea en Uruguay procesa anualmente 2.200 millones de litros, colocando a Uruguay como el noveno país exportador mundial de leche. En un 5 % del territorio del país se produce leche para alimentar anualmente a más de 20 millones de personas. Es el sector agropecuario de mayor ingreso de exportaciones por hectárea [3], representando el 8,8% del total de las exportaciones del país en 2023 [1]. En el Figura 1 se puede observar la producción de leche como porcentaje del total, según sección policial, siendo la superficie total de tambos 650 miles de hectáreas [2].



Figura 1 - Producción de leche como porcentaje del total, extraído de [2]

# 1.3. Cooperativa Nacional de Productores de Leche

La Cooperativa Nacional de Productores de Leche (CONAPROLE) es la principal empresa láctea uruguaya. Fue fundada en 1936 y desde entonces funciona en el régimen de cooperativa, tal como lo indica su nombre. Esta cooperativa está compuesta por 1.660 productores y más de 2.000 trabajadores. Procesa anualmente 1.500 millones de litros, generando más de 1.000 millones de USD en ingresos. Es la industria uruguaya más importante del país y el principal exportador nacional, exportando a más de 60 países. A su vez, es el primer

exportador lácteo de américa latina [4]. Una de sus principales plantas industriales se encuentra en la capital y es el complejo industrial de Montevideo (CIM), ubicado en Virrey Juan J. de Vertiz 1969, mientras que el resto de las plantas industriales se encuentran en los departamentos de Soriano, Rivera, San José, Canelones y Florida. El CIM procesa aproximadamente 450.000 litros de leche por día. La producción de esta planta es mayoritariamente productos de venta interna: leche fluida, yogures, postres, helados, etc. La planta de tratamiento de efluentes del CIM consiste en un sistema de flotación por aire disuelto (DAF, por sus siglas en inglés), el cual genera un volumen aproximado de 10 m<sup>3</sup> de lodos por día, con una humedad promedio de 75-85%. Al día de hoy, el CIM cuenta con un biodigestor que hasta la fecha no ha podido operar debido a problemas estructurales y operativos, esto conlleva a que el CIM deba pagar para que una empresa tercerizada retire y procese el lodo en una planta de compostaje. El costo aproximado para la disposición de los lodos es de \$7.500.000/ año. <sup>1</sup>Este escenario implica un gasto para la empresa y deja sin utilizar una potencial fuente de energía que se podría obtener de dicho residuo.

Por los motivos previamente mencionados, encontrar alternativas para el tratamiento de estos lodos residuales que sean amigables con el medio ambiente y puedan generar un ahorro para esta industria resulta de sumo interés.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Datos obtenidos a través de la Jefatura de Medio Ambiente de CONAPROLE



Figura 2 - Imagen satelital del Complejo Industrial de Montevideo (CIM)

## 1.4. La combustión latente: definición y potencial tecnología

En este contexto de valorización energética, en los últimos años se han llevado investigaciones a nivel internacional que posicionan a la combustión latente (CL) como una forma de poder procesar estos residuos y conseguir un aprovechamiento energético. La CL es una forma de combustión, lenta, a baja temperatura, sin llama, similar a lo que ocurre en un cigarrillo. Es importante destacar que la CL puede ser autosostenible, si se trabaja en las condiciones adecuadas. En este contexto, autosostenible significa que el propio calor que se genera durante la combustión de una porción del material es utilizado para quemar otra porción de material. Este proceso puede, en teoría, repetirse de manera infinita, de hecho, hay procesos de CL que se dan de forma natural y están ardiendo por cientos o miles de años [5].

En general, la CL se desarrolla a menores temperaturas, con una menor tasa de propagación de la combustión y una mayor relación CO/CO<sub>2</sub> en sus emisiones. Estos valores dependen de las condiciones de operación y el combustible utilizado. Por ejemplo, la CL del carbón ha alcanzado temperaturas máximas de más de 1000 °C, por ser este un material con alto contenido energético [6] [7]. En el caso de que el aire sea forzado en el material cuando se utiliza la CL como aplicación, la tasa de propagación puede aumentar y depende en gran medida del flujo de aire [8] [9]. El exceso de CO que se produce en la combustión latente en comparación con la combustión con llama se debe principalmente a la insuficiencia de calor y oxígeno [10]. A su vez, se ha demostrado que el calor mínimo requerido para la ignición suele ser menor que para la combustión con llama [11].

La Figura 3 presenta dos vías por las cuales se puede llevar a cabo una reacción de combustión [12]. A medida que el material sólido se calienta y la humedad es removida, primero ocurre la pirolisis produciendo gas y sólidos, conocidos como pirolizado y carbón respectivamente. La combustión con llama se produce a través de reacciones de combustión homogéneas entre el pirolizado y el oxígeno, formando CO, CO<sub>2</sub> y calor. Una porción de pirolizado puede condensarse en un líquido conocido como alquitrán. A medida que el alquitrán se calienta de nuevo, puede romperse en hidrocarburos más pequeños (CH<sub>4</sub> y otros hidrocarburos ligeros), o se evaporan en un gas para ser sometidos a combustión homogénea. En cambio, la combustión latente se produce a través de reacciones de combustión heterogéneas entre el carbón sólido y el oxígeno del aire, formando gases de combustión, cenizas y calor.

Pyrolysis		Combust	ion	
$\mathbf{F}$	$ Pyrolysate + O_2 - (gas)$	→ CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, "other ga (gas)	ses" + heat	Flaming
(solid)	$\begin{array}{c} & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & (\text{solid}) \end{array} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} & & \\ & \\ &$	→ CO₂, H₂O, "other ga (gas)	ases", ashes + <i>heat</i> (solid)	Smouldering

Figura 3 - Vías en un proceso de combustión. Los "otros gases" se refieren al H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, hidrocarburos ligeros y otras trazas de compuestos cuya composición depende de las condiciones del proceso de combustión, así como la composición del combustible, extraído de [13]

La CL requiere un medio poroso que maximice el área de la superficie y que permita al flujo de un oxidante (generalmente aire) alcanzar la superficie donde se produce la oxidación [12] [14]. Puede ocurrir entonces en materiales porosos como la turba [15] [16], la madera [17] [18] [19], el carbón [20] o el algodón [21] [22] [23]. La CL de un material líquido o pastoso también se puede lograr cuando este se mezcla con un material inerte y poroso. Algunos ejemplos incluyen la mezcla de heces [9] [24] [25] [26] [27], lodos de aguas residuales con arena [28] y NAPL (Non Aqueous Phase Liquids) o suelo contaminado con alquitrán de hulla [8] [29] [30] [31] [32] [33] [34] [35] [36] [37]. Se demostró entre los estudios antes mencionados que la combustión podría mantenerse por sí sola incluso con un lecho de material de < 1 MJ/kg. Es importante entender que la CL es altamente flexible, y muchos materiales pueden sostener una reacción de combustión latente mientras se cumplan algunas condiciones claves que permitan mantener al combustible por encima de su temperatura de combustión.

### 1.4.1. Clasificaciones para la combustión latente

La CL se puede clasificar de diferentes maneras:

• Natural o Forzada: El oxígeno puede ser transportado por convección natural o forzada. Para la convección natural, el frente de la combustión se propaga por dos mecanismos de transferencia de calor: conducción y radiación, a través de las superficies adyacentes. La partícula caliente aumenta la temperatura de la partícula fría contigua a través de los mecanismos previamente mencionados. El aire es transportado por corrientes convectivas inducidas por la flotabilidad del material. En el caso de la convección forzada, el mecanismo de transferencia de calor dominante cambia y el frente se propaga por convección. Para la CL forzada se inyecta un caudal de aire controlado a través del lecho del material combustible. Varias publicaciones han concluido que el caudal de aire es uno de los parámetros de mayor impacto en el comportamiento de la combustión latente [8] [9] [13] [26] [29].

• **Cocorriente o Contracorriente**: La diferencia se basa en la relación entre la dirección del flujo de aire y el frente de combustión. En la CL cocorriente (Figura 4a), el frente de propaga en la misma dirección que el flujo de aire, mientras que en la CL contracorriente (Figura 4b), el frente se propaga en sentido opuesto.



Figura 4 - Combustión latente, a. Cocorriente y b. Contracorriente, extraído de [13]

La CL en cocorriente es el modo más eficiente de operación para el tratamiento de residuos con alto contenido de humedad, debido a que la transferencia de calor hacia el material está optimizada [14] [38]. A medida que la combustión genera calor, el flujo de aire inyectado fuerza a que los gases calientes que se generan en el frente de combustión se introduzcan en el material virgen, precalentando y secando así el material. Los gases que salen suelen tener temperaturas relativamente bajas (40–70 °C). Este mecanismo tiene como resultado un uso eficiente de la mayor parte del calor producido en el frente de combustión, volviéndolo un tratamiento atractivo para el procesamiento de residuos o suelos. Una de las ventajas principales de la CL cocorriente frente a la contracorriente, en términos de tratamiento de residuos, es que el modo cocorriente consumirá casi todo el material, mientras que el modo en contracorriente deja material no quemado como carbón y residuos orgánicos [12] [39].

### 1.4.2. Procesos involucrados en la combustión latente

La combustión latente se propaga a través de un material poroso como una onda o un frente (de combustión). Las características de la propagación son afectadas por muchos parámetros, por ejemplo: las características del combustible (humedad, propiedades químicas, permeabilidad, densidad, tamaño de partícula y poder calorífico), el flujo de aire (caudal, concentración de O<sub>2</sub>, temperatura, natural o forzado), material inerte utilizado (naturaleza, tamaño de partícula, cantidad relativa utilizada, porosidad), el tamaño del lecho, y el modo de la CL (cocorriente o contracorriente). El frente se propaga a través de mecanismos de transferencia de calor, con calor de conducción y radiación desde el frente de combustión a las superficies adyacentes. En la Figura 5 se puede observar una partícula a mayor temperatura calentando una partícula más fría por mecanismos de radiación y conducción. El oxígeno es transportado al frente ya sea por convección natural o por flujo de aire forzado mediante inyección de un oxidante.



Figura 5 - Transferencia de calor, flujo de aire y dirección de propagación del frente de CL, extraído de [13]

La propagación del frente se debe a la reacción exotérmica entre el oxígeno y el material de la fase condensada. Hay tres formas en que el oxígeno puede interactuar con el material: (i) degradación oxidativa del material (ii) oxidación del material volatilizado producido por el proceso inicial de degradación térmica (pirolisis), y (iii) oxidación del carbón vegetal [12] [14]. Los procesos (ii) y (iii) se presentaron en la Figura 3. Cuando el calor generado en estas reacciones supera a las pérdidas de calor (evaporación de agua, pérdidas por radiación), la CL puede propagarse de forma indefinida y puede denominarse auto sostenible. La combustión latente involucra una gran variedad de procesos. Incluyendo, precalentamiento/secado, re condensación, pirolisis, reacciones de reducción y oxidación. La ubicación de estos procesos en el lecho de material depende del modo en el que se opere la combustión latente [13].

La Figura 6 muestra cómo se ubican los diferentes procesos en ambas modalidades:



Figura 6 - Procesos en a. Cocorriente y b. Contracorriente, extraído de [13]

A continuación, se describen brevemente los procesos involucrados en la CL [13], observar en todos los casos la Figura 6:

• **Oxidación:** Es una reacción exotérmica (libera calor), que puede ser utilizado para promover procesos endotérmicos como el calentamiento, secado y pirolisis. La oxidación involucra el ataque del oxígeno a productos de pirolisis para generar mayoritariamente CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O y calor. Mientras que la oxidación en la fase gaseosa, es la principal fuente de calor que genera la combustión con llama, la oxidación directa sobre la superficie del material virgen es la fuente principal de calor que genera la combustión latente (sin llama).

• **Pirolisis:** Es una reacción de degradación de un material en un rango de productos, y no necesita oxígeno. Cuando las temperaturas superan los 200°C, la fracción volátil del material se descompone térmicamente en un pirolizado (fase gaseosa) y carbón (fase sólida). Hay gran variedad de reacciones ocurriendo durante la pirolisis y la termodinámica y cinética de reacción se pueden ver afectadas por varias condiciones como, por ejemplo; temperatura, tasa de calentamiento, tiempo. Generalmente bajas tasas de calentamiento aumentan el rendimiento del carbón como producto, y altos tasas de calentamiento aumentan el rendimiento de los gases como producto. Estos productos gaseosos pueden ser no condensables (por ejemplo: H<sub>2</sub>, CO,

CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) o condensables. Estos últimos condensan generando una sustancia pesada y pegajosa conocida como alquitrán. A temperaturas elevadas este producto puede someterse a procesos de cracking que rompen las cadenas de hidrocarburos en moléculas más pequeñas (como por ejemplo CH<sub>4</sub>). La pirolisis, al igual que los procesos de pre calentamiento y secado, es endotérmica, es decir, necesita energía pada poder llevarse a cabo. En la CL cocorriente, la zona de pirolisis es calentada (con radiación, conducción y convección) por productos calientes de combustión de la zona de oxidación (los gases calientes se mueven desde la zona de oxidación a la zona de pirolisis). En la CL contracorriente, los gases calientes de la combustión fluyen hacia la zona de residuo de la CL. Como resultado de esto, la zona de pirolisis solamente se calienta mediante los mecanismos de radiación y conducción. Este es el principal motivo que justifica que la CL cocorriente sea energéticamente más eficiente que la CL en contracorriente.

• **Reducción:** Los gases combustibles se producen en la zona de reducción mediante diversas reacciones de reformado, desplazamiento gas-agua y reducción de carbón, así como el craqueo del alquitrán. Esto incluye CO, H<sub>2</sub> e hidrocarburos ligeros como CH<sub>4</sub>. En la zona de reducción, el contenido de oxígeno es lo suficientemente bajo como para que puedan tener lugar reacciones de gasificación. En la combustión cocorriente, los productos de oxidación reaccionan con los productos de pirolisis y con la ayuda del calor producido en la zona de combustión se produce la reducción, generando productos gaseosos. En la combustión en contracorriente se produce gas de pirolisis en la zona de pirolisis. Estos gases pasan a través de la zona de combustión latente y reaccionan con los productos de oxidación para producir gases combustibles.

• Pre calentamiento/secado: La zona de secado y precalentamiento se ubican junto a la zona de pirolisis cuando el material está por debajo de 200 °C, donde la temperatura es demasiado baja para la degradación termoquímica del material, pero lo suficiente para precalentar y secar el material. La humedad en el material se convierte en vapor de agua. Una parte de esta agua puede re condensarse de nuevo en el lecho de material dependiendo del

modo operativo de la combustión (cocorriente o contracorriente). Durante la combustión latente cocorriente, el aire caliente es empujado desde las zonas más calientes hacia las zonas más frías del material virgen. Esto ayuda en el precalentamiento y el secado del material virgen mediante calentamiento convectivo generado por el flujo de aire que atraviesa el lecho. Esto no sucede en la combustión latente en contracorriente. Como resultado, se espera que los gases de escape de la combustión latente estén más calientes cuando se opera en contracorriente versus la operación en cocorriente.

• Re condensación de productos líquidos: Ocurre en combustión latente cuando los gases condensables pasan de una zona caliente a una zona más fría. Son principalmente agua (contenido de humedad del material y el producto de oxidación) pero también puede ocurrir con los alquitranes. En la combustión cocorriente, la zona de oxidación proporciona el calor para auto sostener la combustión. A medida que se inyecta aire, los gases calientes avanzan a través de las distintas zonas, volviéndose cada vez más frío. En la zona de secado, la humedad se vaporiza en vapor de agua, pudiendo re condensarse en esta misma zona, creando una zona con mayor contenido de humedad. Mayores contenidos de humedad pueden comprometer la auto sostenibilidad de la combustión latente. Esta mecánica ocurre también con los alquitranes ya que, en la zona de pirolisis, el material virgen se descompone en diversos gases de pirolisis que pueden re condensarse en alquitranes en las zonas más frías. Los alquitranes re condensados luego reaccionará más tarde cuando el frente ardiente llegue a esa parte del lecho. La combustión latente en contracorriente puede potencialmente resolver el problema de la recondensación del agua, sin embargo, las velocidades de combustión latente y, por tanto, la tasa de destrucción del material (residuo) suele ser más baja.

En resumen, las reacciones dentro de un reactor cocorriente se podrían generalizar de la siguiente manera: antes de que se produzca la combustión, el combustible sólido se somete a pirolisis produciendo gas y carbón. La oxidación es un proceso heterogéneo, en el que la superficie del carbón poroso se oxida a temperaturas relativamente altas (>400 °C),

reaccionando con el oxígeno. La energía liberada se utiliza para secar (es decir, evaporación de agua), precalentar la porción adyacente de combustible sólido y también para alimentar la pirolisis endotérmica y las pérdidas de calor al medio ambiente. Por tanto, una CL auto sostenible ocurre cuando la energía de los procesos de oxidación puede superar todos los procesos que requieren energía. Cuando no se libera suficiente energía del proceso de oxidación, la CL se apaga. Por esta razón, existe un requerimiento mínimo de oxígeno y un contenido máximo de humedad que puede sostener la reacción.

En las Tablas 1 y 2 se resumen las reacciones que se llevan a cabo en la zona de oxidación y reducción respectivamente [13].

Tipo de reacción	Ecuación	ΔH (kJ/mol)
Oxidación C	C + O <sub>2</sub> -> CO <sub>2</sub>	-395
Oxidación parcial C	C + 0.5O <sub>2</sub> -> CO	-111
Oxidación CO	CO + 0.5O <sub>2</sub> -> CO <sub>2</sub>	-284
Oxidación CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> + 2O <sub>2</sub> -> CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	-803
Oxidación H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> + 0.5O <sub>2</sub> -> H <sub>2</sub> O	-242
Oxidación parcial	$C_nH_m + n/2O_2 -> nCO + m/2H_2$	Exotérmica

Tabla 1 - Reacciones que se llevan a cabo en la zona de oxidación

#### Tabla 2 - Reacciones que se pueden llevar a cabo en la zona de reducción

Tipo de reacción	Ecuación	ΔH (kJ/mol)
Reformado		
Reformado de material	$C_nH_mO_p + (2n-p)H_2O \rightarrow nCO_2 + (m/2 + 2n - p)H_2$	Endotérmica
Reformado de vapor	CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O -> CO + 3H <sub>2</sub>	225
	CH <sub>4</sub> + 0.5O <sub>2</sub> -> CO + 2H <sub>2</sub>	-36
Reformado en seco	$C_nH_m + nCO_2 \rightarrow 2nCO + m/2H_2$	Endotérmica
Desplazamiento agua-gas	$CO + H_2O <-> CO_2 + H_2$	-36
Reacciones de Carbón		
Boudouard	C + CO <sub>2</sub> -> 2CO	171
Hidrogasificación	C + 2H <sub>2</sub> -> CH <sub>4</sub>	-89
Agua gas (i)	C + H <sub>2</sub> O -> CO + H <sub>2</sub>	136
Agua gas (ii)	$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	100
Otras	C + 0.5O <sub>2</sub> -> CO	-111

### 1.4.3. Reactores de combustión latente

La Figura 7 muestra una representación esquemática de un reactor de combustión latente típico y todos sus componentes, en configuración cocorriente utilizando un flujo de aire forzado. Este sistema se ha utilizado para la combustión latente de heces [9] [24]. Un reactor con estas mismas características se ha utilizado en este estudio, se detallará más adelante en la sección 3.1. La CL cocorriente tiene lugar en una columna metálica y cilíndrica de acero inoxidable. La columna se coloca sobre una base que alberga un calentador eléctrico (resistencia) y un difusor de aire. Estos componentes están cubiertos con capas de arena para garantizar la uniformidad. La resistencia permanece encendida el tiempo suficiente para que el material seleccionado como combustible alcance su temperatura de ignición y una vez apagada el combustible pueda arder de forma sostenida. Al apagarse la resistencia y encender el compresor de aire, este será el encargado de generar el flujo de oxidante que propague el frente de reacción a lo largo del reactor. La propagación de la reacción de CL a través del reactor se supervisa mediante termopares (TC) colocados a lo largo del eje central del tubo. Los TC están conectados a un registrador de datos y una computadora para registrar las temperaturas en función del tiempo y la altura en el reactor.





### 1.4.4. Parámetros operativos clave en un reactor de combustión latente

Existe un importante número de parámetros con influencia significativa en la combustión latente. Para el caso de análisis en el que se busca valorizar un residuo, algunas variables en particular toman mayor relevancia. Por ejemplo: la velocidad de propagación del frente de combustión, las temperaturas alcanzadas y los productos gaseosos generados. Para el diseño y la operación de un reactor de combustión latente se vuelve indispensable conocer estas variables, y, por tanto, saber que parámetros impactan más en ellas. Los parámetros que han demostrado tener un mayor impacto en estas variables pueden resumirse en: parámetros de proceso (flujo de aire, tiempo de resistencia encendida, dimensiones del reactor) y parámetros relativos al material (contenido de humedad, tamaño, permeabilidad y porosidad de la partícula, propiedades químicas). Algunos de estos parámetros se discutirán a continuación:

• Flujo de aire: Varios autores han concluido que este parámetro es el de mayor impacto e importancia [9] [24] [26], dado que la propagación de la combustión latente está controlada por el suministro de oxígeno y la transferencia de calor [12] [14], la velocidad del flujo de aire afecta directamente la cantidad de oxígeno transportado al frente de combustión. Un aumento en el flujo de aire aumenta la disponibilidad de oxígeno y en consecuencia aumenta las reacciones de oxidación. Esto es beneficioso ya que proporciona el calor necesario para mantener viva la reacción de combustión latente, que incluye reacciones endotérmicas en la zona de pirolisis y secado. Algunos estudios también demuestran que un aumento en el flujo de aire puede aumentar el rango de los límites de la autosostenibilidad [24]. Un inconveniente que surge de aumentar el flujo de aire es que normalmente se introduce a temperatura ambiente, aumentando las pérdidas de energía. Esta pérdida de energía de la combustión puede ser determinante en la sostenibilidad de la CL, llegando al punto de apagar el frente de combustión. También está demostrado que la relación entre el flujo de aire y la velocidad de combustión es mayoritariamente lineal. Fue confirmada en residuos orgánicos con alto contenido de humedad [9] [26], así como para suelo contaminado con alquitrán de hulla [8].

• **Contenido de humedad:** Muchos autores han reportado la importancia del efecto que tiene el contenido de humedad en la combustión latente, tanto en incendios forestales [15] como en aplicaciones de diversas biomasas [9] [24] [28] [26]. Es un importante disipador de calor en cualquier proceso termoquímico. Un aumento de humedad se traduce en un aumento de la

energía necesaria para calentar y vaporizar el agua antes de que pueda ocurrir cualquier otro proceso termoquímico. Estos estudios señalan que el contenido de humedad disminuye linealmente la tasa de propagación de la combustión latente y tienen una perspectiva de seguridad contra incendios, y como tal, durante estos estudios se produce una combustión latente natural. Prat-Guitart et al. demostraron que el límite superior para la autosuficiencia de una combustión latente natural con propagación horizontal de la turba es del 60% en base húmeda [41]. Otro informe de Frandsen reportó un valor de humedad de 50% en base húmeda como límite superior de la turba [42]. En el modo de combustión latente cocorriente con aire forzado, los límites para la autosuficiencia de la combustión latente son mayores debido a la mayor eficiencia energética. Se ha informado que la combustión latente puede ser auto sostenible hasta en solidos con contenido de humedad de 75% en peso [40].

• Permeabilidad de aire y tamaño de partícula: La porosidad es un factor importante ya que afecta la permeabilidad del aire en el material y por lo tanto afecta el transporte de oxígeno a la zona humeante [14] [40]. Como se mencionó anteriormente, los materiales pastosos con baja permeabilidad al aire, como heces o lodos de aguas residuales se pueden mezclar con un material (como arena) para aumentar su porosidad. Pironi et al. han informado experimentos de CL de alquitrán mezclado con arena con una porosidad del 40% [29]. Es una variable difícil de cuantificar ya que la estructura de un material se altera a medida que el frente de combustión se propaga y el material se convierte en carbón con poros que pueden desarrollarse durante la CL [14]. Sin embargo, la adición de arena tiene como efecto negativo ser un agregado de otro disipador de calor ya que la arena es un material inerte. Para aliviar este problema, existen otros materiales que también pueden aportar porosidad para ser mezclados con un material pastoso como lodos de aguas residuales sin dispersar calor. Por ejemplo, chips de madera, fibra de coco y el utilizado en este estudio de investigación: cáscara de arroz. Es importante señalar que, si bien la adición de arena proporciona la porosidad requerida y reduce efectivamente el contenido de humedad del material con el que se mezcla, también reduce el contenido de

energía por unidad de área/masa del lecho. Debido a la alta eficiencia energética, se ha demostrado que la combustión latente puede mantenerse por sí sola aún con materiales con bajo contenido energético: Biosólidos con 1,6 MJ/kg [28], hulla de alquitrán con ~ 1 MJ/kg y ~ 0,43 MJ/kg (calculado a partir de [29] [30] respectivamente), y ~ 1,4 MJ/kg para el petróleo crudo (calculado a partir de [29]). Además de proporcionar la porosidad requerida al material del lecho, la adición de un material inerte también puede controlar la propagación del frente de combustión. Gianfelice et al. Demostró que la adición de un material inerte (como arena) con tamaños de partículas similares a la biomasa contribuye al desarrollo de un frente latente más definido y uniforme en CL con flujo de aire forzado en co corriente [43].

• Propiedades químicas del combustible: Las propiedades químicas de un combustible, por ejemplo, su composición, son de suma importancia en el comportamiento de la CL, e impactan directamente en los productos obtenidos en la combustión. Los combustibles a utilizar usualmente se caracterizan por análisis próximo y por análisis elemental. El análisis próximo incluye humedad, volátiles, cenizas y carbono fijo. El análisis elemental proporciona información sobre el contenido de C, H, O, N, S. Los volátiles y el carbono fijo del combustible son los responsables de aportar la fuente de energía que mantiene viva la CL, pero de los dos, es el carbono fijo el que proporciona la mayor cantidad [14]. Los materiales que carbonizan cuando se calienta y mantiene su estructura porosa tiene la mayor predisposición a arder de forma sostenida, [14] permitiendo también el transporte de oxígeno al frente de combustión. Los materiales que carbonizan suelen tener un alto contenido de carbono fijo y los altamente volátiles liberan grandes cantidades de combustible gaseoso [44]. La porción condensable de los gases se condensa en alquitrán cuando los gases se mueven hacia una zona más fría del material, dejando atrás un residuo orgánico pegajoso que consiste en hidrocarburos de cadena larga y compuestos aromáticos (como benceno, fenoles y naftaleno) [44] [45]. El contenido de cenizas (óxidos metálicos mayoritariamente) varía en composición y cantidad dependiendo de la naturaleza del material. La ceniza no contribuye al contenido energético, sin embargo, las

impurezas metálicas en las cenizas pueden catalizar procesos termoquímicos reacciones [46] [47].

• Dimensiones del reactor: Se ha demostrado que la CL se propaga en muchas escalas, y varios autores demostraron como afecta dicho escalado en el comportamiento del reactor. Switzer et al. llevaron a cabo experimentos de CL en co corriente utilizando alquitrán de hulla y otros NAPL mezclados con suelo con escalas que van desde reactores de laboratorio (0,003 m<sup>3</sup>) a escala piloto (3 m<sup>3</sup>) [30]. Los resultados muestran que los límites de la CL se amplían a medida que aumenta la escala. Este resultado se debe a que los sistemas más grandes tienen mayores propiedades aislantes [11].

• Temperatura de ignición: Para que la CL se lleve a cabo de forma auto sostenible, es necesario que una fuente de calor externa proporcione el calor necesario para que el material alcance su temperatura de ignición. Los efectos de las temperaturas de ignición en la CL han sido estudiados por Yermán et al. [9]. Se llevaron a cabo experimentos en reactores con flujo de aire forzado en co corriente y se demostró que la temperatura y las velocidades de propagación del frente no se ven afectadas por la temperatura de ignición. Es posible seleccionar una temperatura de ignición considerando el análisis termogravimétrico (TGA) del material a utilizar. Si la temperatura de ignición seleccionada es superior al TGA es posible asegurar que todos procesos de descomposición de volátiles ya iniciaron.

• Densidad aparente: La densidad aparente también tiene un efecto en el comportamiento de la CL. Una densidad aparente mayor significa que se empaqueta más masa por unidad de volumen, lo que podría resultar en una menor propagación del frente. Esta observación está confirmada por muchos autores en la literatura. Pham et al. demostraron que, para la pirolisis oxidativa de astillas y pellets de madera, un aumento de la densidad aparente de 150 a 350 kg/m<sup>3</sup> disminuye la velocidad de propagación de 2,5 a 0,7 cm/min [48]. Daouk et al. llevaron a cabo experimentos similares y muestran que no solo la propagación aumenta con la disminución de la densidad, sino que también el frente es menos plano y homogéneo [49].

### 1.4.5. Perfil de temperaturas dentro del reactor

En la Figura 8 se pueden observar perfiles típicos de temperatura obtenidos de un proceso de CL auto sostenida. El ejemplo mostrado corresponde a la combustión latente de un residuo orgánico con un contenido de humedad de 65% (base húmeda) [40]. El calentamiento inicial de la capa inferior de arena mezclada con el residuo se consigue mediante el elemento calefactor. Una vez que la termocupla (TC) más cercano al calentador (TC1 en la Figura 8, a 2 cm del calentador) alcanza una cierta temperatura (400 °C en Figura 8) la reacción de combustión latente se inicia mediante la inyección de aire. De ahora en adelante nos referiremos a esta temperatura como temperatura de ignición. Es importante que el lector no confunda esta temperatura con el punto de ignición de los residuos. En este caso particular, el calentador se apaga una vez que la temperatura en TC1 alcanza su punto máximo. De esta manera, se asegura la ignición del residuo. Este procedimiento y configuración produce un encendido robusto y repetible en una amplia gama de condiciones. Los protocolos de encendido pueden variar según el combustible. En el caso de este estudio en particular, el protocolo de encendido difiere del presentado en la Figura 8. El calentador se apaga cuando TC1 alcanza una temperatura de 250°C y a continuación se enciende el compresor de aire para generar un flujo forzado. Estas variaciones en el protocolo de encendido, si logran corridas auto sostenibles, tienen un impacto significativo en el ahorro energético.



Figura 8 - Perfil de temperaturas obtenido dentro de un reactor de combustión latente, extraída de [40]

En el ejemplo de la Figura 8, el período de precalentamiento dura aproximadamente 90 minutos y se caracteriza por un aumento gradual de la temperatura hasta la temperatura de ignición deseada, y una meseta en 100°C que corresponde a la evaporación del agua. Aquí, el mecanismo dominante de transferencia de calor es la conducción, debido al calentador eléctrico utilizado. Los mecanismos de convección y radiación también están presentes en algún grado. En este período de precalentamiento, a medida que aumenta la distancia al calentador, la duración de esta meseta aumenta. Esto es debido a que se requiere más energía para evaporar el agua adicional que se condensa en las zonas más frías que están a continuación del frente de reacción. Por lo tanto, esta meseta es más evidente en el perfil de temperatura de TC2 de la Figura 8.

Cuando se enciende el flujo de aire, la zona más cercana al calentador experimenta un importante aumento de temperatura hasta alcanzar un pico (cerca de 750 ° C en la Figura 8) debido a la rápida oxidación exotérmica del combustible ya seco y pirolizado. En este momento, la convección se convierte en el mecanismo dominante a causa de los gases calientes que se mueven hacia arriba. Las TC adyacentes experimentan un aumento de temperatura debido a la

transferencia de calor por convección desde la zona de reacción al material virgen que se encuentra más adelante.

A medida que se acerca el frente de reacción, sólo se observa una pequeña meseta en 100 °C, lo que indica que el flujo de calor de la zona de oxidación (frente de combustión) es suficiente para secar rápidamente la mezcla a continuación. En la Figura 8, esto es más evidente para TC9, a 41 cm del calentador. El material en esta zona se seca previo a la llegada del frente. A medida que se consume el combustible y la reacción en ese lugar se detiene, la temperatura cae a medida que el aire entrante lo enfría. En la combustión latente como proceso de tratamiento de residuos, la sucesión de picos de temperatura se observa en toda la mezcla y es indicativa de un proceso auto sostenible.

Debido al alto contenido de humedad del material, el ejemplo mostrado en la Figura 8 se encuentra entre los tratamientos de combustión latente más complejos. En el caso del tratamiento de residuos secos, las mesetas mencionadas anteriormente no se ven ya que no se produce evaporación y recondensación del agua.

### 1.4.6. Productos de la combustión latente

Las bajas temperaturas de las reacciones generadas en la combustión latente posibilitan el recupero de productos de pirolisis que, si sus concentraciones son atractivas, pueden ser utilizados posteriormente como fuente de energía (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, otros). La obtención de productos de pirolisis a partir de combustión latente fue estudiada para neumáticos [50] y heces [27]. El rendimiento de productos de pirolisis durante la CL puede ser maximizada si las temperaturas de pirolisis se mantienen en la zona de baja concentración de oxígeno. En otras palabras, cuanto más extensa la zona de pirolisis, mayor será la cantidad de productos de pirolisis obtenidos. La zona de pirolisis puede ser incrementada si el combustible está seco y tiene un alto poder calorífico, proporcionando más energía disponible para pirolisis y para alcanzar mayores temperaturas. Comparando los dos ejemplos previamente mencionados, los

neumáticos de goma tienen un poder calorífico aproximadamente 8 veces superior al de las heces. Ese estudio observó que los gases obtenidos presentaban un rendimiento porcentual en masa del 35% en relación con los neumáticos. La máxima recuperación de productos gaseosos se observó a la mínima velocidad de combustión. Por otro lado, el rendimiento máximo de gases obtenidos procedente de la CL de las heces fue sólo del 7% en relación con la masa de las heces secas. En este caso, el rendimiento de productos de pirolisis parece aumentar con el caudal de aire, aunque la relación no está completamente clara.

Resumiendo, la CL posee una eficiencia energética muy alta, y, sobre todo, es capaz de operar de manera auto sostenible incluso a partir de combustibles con alto contenido de humedad (75% en peso), sin necesidad de un aporte externo de energía. La CL ocurre como propagación en un medio poroso combustible, además la porosidad funciona como aislante térmico y permite que el aire fluya a través, accediendo a la zona de combustión. Las características de la propagación son afectadas por varios parámetros, por ejemplo: las características del combustible (humedad, propiedades químicas, permeabilidad, densidad, tamaño de partícula y poder calorífico), el flujo de aire (caudal, concentración de O2, temperatura, natural o forzado), el material inerte utilizado (naturaleza, tamaño de partícula, cantidad relativa utilizada, porosidad), el tamaño del lecho, y el modo de la CL (co corriente o contracorriente).

Las características principales de la CL pueden resumirse en las siguientes:

- 1- No requiere combustible adicional luego de la ignición
- 2- Es un proceso de elevada eficiencia energética que permite un proceso auto sostenible incluso cuando el combustible tiene un bajo poder calorífico.
- 3- Se ha demostrado que el proceso es auto sostenible incluso con materiales con alto contenido de humedad (75-80%)
- 4- Es un proceso que permite eliminar contaminantes y patógenos ya que se alcanzan temperaturas superiores a los 450 °C, una ventaja frente a la digestión anaerobia.

La suma de estas características lo hacen un proceso de gran interés para evaluar su uso como tratamiento de lodos de planta de efluentes de industria láctea. Se ha investigado la operación de los reactores de CL para diversos combustibles, por ejemplo: carbón [8], petróleo crudo [51], aguas residuales [28] y excremento [24]. A su vez se ha investigado el uso de CL para la remediación de suelos contaminados con metales pesados [52]. La información publicada referida a lodos de plantas de tratamiento es limitada. Los trabajos publicados recopilados son en su gran mayoría utilizando madera y biomasa [13] [53]. Hay algunos casos de estudio referentes a lodos, por ejemplo, del procesamiento de frutillas, pero este lodo ya estaba previamente estabilizado por una digestión anaeróbica [54].

# 2. Objetivos

Se plantea como principal objetivo de esta tesis de maestría valorizar energéticamente los lodos del CIM de CONAPROLE a partir de los gases generados al tratar dichos lodos por un proceso de combustión latente (CL).

Para poder cumplir con el objetivo de trabajo, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- I. La combustión latente ha sido empleada para el tratamiento de diferentes lodos tales como municipales [28] y de industria frutícola [54]. Dado que la viabilidad técnica del empleo de la CL como tecnología de tratamiento depende tanto de factores inherentes al combustible sólido a emplear (humedad, empleo de combustibles suplementario), como de condiciones operativas del proceso (caudal del aire), es necesario identificar cuáles son los límites de estas variables operativas e inherentes al sólido donde la CL es posible.
- II. En estos límites definidos, evaluar la viabilidad técnica de los lodos de la industria láctea
   para producir gas combustible, cuantificando su poder calorífico.
- III. Definir la condición óptima desde el punto de vista operativo que más valorice el proceso y analizar los costos y ganancias que impactan a la hora del análisis de viabilidad del proyecto.
- IV. Definir las variables con mayor impacto en las ganancias y realizar un análisis de sensibilidad de las mismas.

# 3. Metodología

# 3.1. Materiales: obtención y descripción

Las muestras de lodos de planta de tratamiento de efluentes de industria láctea fueron brindadas por el CIM de CONAPROLE. Se recolectaron el día de su generación en planta y se guardaron en recipientes sellados herméticamente que luego se refrigeraron 4 °C previo a su utilización. Con el fin de regular el contenido de humedad y aumentar la porosidad de la mezcla para mejorar la permeabilidad del aire, como fue mencionado en la sección 1.4.3., se utilizó cáscara de arroz brindada por SAMAN S.A. En la Figura 9 se puede observar un diagrama del reactor utilizado para llevar a cabo la CL.



Figura 9 - Esquema de un reactor de CL

Se utilizó el reactor en modo cocorriente con circulación forzada de aire. Tiene una altura de 50 cm y un diámetro de 6,02 cm. El reactor de acero inoxidable tiene en su base un elemento de calentamiento y un difusor de aire. El elemento de calentamiento se separa del lecho con una base de arena de aproximadamente 2 cm que provee un flujo uniforme de aire. El cilindro cuenta con una serie de 11 termopares ubicadas en el eje central que permiten monitorear y registrar la temperatura en función del tiempo y posición, a lo largo de las corridas experimentales. El primer termopar está ubicada a 2 cm del calentamiento. Las siguientes 4 se ubican entre sí con una distancia de 1 cm. Las restantes se colocan de forma uniforme en el resto del reactor (2 cm, 3 cm, 4 cm, 5 cm, 6 cm, 8 cm, 10 cm, 20 cm, 30 cm, 40 cm, 45 cm). El reactor se carga hasta los 40 cm. Luego de cargarse el reactor con la mezcla lodo/cáscara de arroz se colocó un tapón de arena de 42 gramos para reducir las pérdidas de calor al ambiente.

A continuación, se procedió con el encendido del data logger que cumple la función de recolectar los perfiles de temperatura de las diferentes termocuplas. Se encendió la resistencia ubicada en la base del reactor hasta que la primera termocupla ubicada a 2 cm del calentador alcanzase una temperatura de 250°C. Para garantizar que esta temperatura fuera suficiente para que el material alcanzara su temperatura de ignición se realizó previamente el TGA del lodo y la cáscara de arroz (Ver sección 4.1.). El TGA permitió asegurar que la temperatura a la cual inician los procesos de descomposición de volátiles es inferior a los 250°C, de lo contrario hubiese sido necesario aumentar la temperatura. Luego de alcanzados los 250°C se apagó la resistencia y se prendió el flujo de aire. La finalización de la corrida experimental puede darse por dos motivos: (1) Se apaga el reactor y la corrida resulta no ser auto sostenible (2) La última termocupla ubicada a 45 cm de la base del reactor alcanza los 100°C.

# 3.2. Caracterización de las muestras

### - Análisis por bomba calorimétrica del poder calorífico superior

El poder calorífico superior (PCS) del lodo y la cáscara de arroz se determinó con una bomba calorimétrica, modelo Parr 1341, equipada con un termómetro de precisión 6672. La determinación se realizó con 1,0 g de muestra. Para cada determinación se aplicó la corrección del calor de formación de ácido según el manual de la bomba calorimétrica [55].

#### Análisis próximo (cenizas, volátiles y carbono fijo)

El análisis próximo del lodo y la cáscara de arroz se realizó según la norma UNIT NBR 8112/1986. Para este análisis se utilizaron cápsulas de cerámicas y un horno de mufla ISOTEMP de Fischer Scientific. Las muestras fueron secadas previo a los análisis.

### - Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis TGA de lodo y cáscara de arroz se realizó utilizando un analizador térmico SHIMADZU TGA-50 a una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup> con temperaturas oscilando entre 25 °C y 950 °C, con aire comprimido a 50 mL min<sup>-1</sup>. Se pesaron 15,0 ± 0,2 mg de muestra y se colocaron en un crisol de platino. La muestra de lodo fue previamente secada.

### - Análisis elemental (C, H, S, N)

La cuantificación del contenido de hidrógeno, carbono, nitrógeno y azufre del lodo y la cáscara de arroz se realizó con instrumentación CHNS/O FLASH 2000 de Thermo Scientific.

### - Análisis de humedad

El análisis de humedad de lodo y la cáscara de arroz se determinó utilizando un analizador de humedades MOCC63u (Shimadzu Corporation), según la norma UNIT NBR 8112/1986 a una temperatura de secado de 105°C.

#### - Densidad aparente

El análisis de densidad aparente del lodo, cáscara de arroz y cenizas se realizó a tres golpes, utilizando una probeta de 250 ml y una balanza RADWAG modelo WLC 6/A2.

### Difracción de rayos X para cenizas

Se analizaron muestras de las cenizas obtenidas como material residual luego de las experiencias de CL, mediante difracción de rayos X, con el objetivo de identificar las fases cristalinas presentes. Los datos de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Rigaku ULTIMA IV en geometría  $\theta$ - $\theta$  que funciona con CuK $\alpha$  (40 kV/30 mA). Los datos se recopilaron en el rango de 7,5 a 90° 2 $\theta$  en pasos de 0,02° en 2 $\theta$  y 15 s/paso. La identificación de fases se realizó utilizando el software Crystallographica Search-Match 3.1.0.2 y el archivo de difracción de polvo PDF-2 (ICDD-2013).

### - Cromatografía de gases

Se tomaron muestras de los gases producidos durante la corrida experimental (dentro del reactor, a 15 cm de la parte superior) utilizando una jeringa. Los gases se recogieron y almacenaron en viales de vidrio herméticos (Labco Exetainers 12 mL). Las concentraciones de H<sub>2</sub>, Aire, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> se midieron mediante cromatografía de gases (modelo GC-2014 Shimadzu) utilizando una columna carboxen, en combinación con TCD (detección por conductividad térmica) y FID (detección por ionización por llama). Las concentraciones de gas se normalizaron considerando una base libre de aire.

### 3.3. Preparación de mezclas

El lodo del CIM tiene una humedad que varía entre el 75 – 85% y es no porosa. Con el fin de generar mezclas porosas y con diferentes contenidos de humedad se empleó Cáscara de Arroz (CA) para mezclar con la muestra de lodo. Existen otros materiales tales como la arena [13], que

pueden cumplir con la misma función. Como desventaja, el potencial calorífico obtenido por los gases por gramo de material dentro del reactor se ve reducido, ya que la arena no aporta al potencial energético. Sin embargo, la cáscara de arroz tiene como ventaja ser un potencial combustible debido a su poder calorífico (Ver 4.1.). Se seleccionaron 3 contenidos de humedad y se obtuvieron a partir de la mezcla del lodo con cáscara de arroz. El criterio utilizado para la selección de estas humedades fue trabajar en un rango cercano al lodo en su estado puro, teniendo en cuenta humedades que lograron combustiones latentes autosostenibles [24] [28]. Luego de preparadas las mezclas con las cantidades teóricas correspondientes de lodo y cáscara de arroz, se verificaron las humedades.

Tabla 3 - Humedades seleccionadas para corridas experimentales

Humedad de mezcla (bh)	8,7%	50%	60%	70%	76%
Lodo (g) Cáscara (g)	CA	1,6	3,2	9,9	Lodo

### 3.4. Diseño experimental

Para los 3 contenidos de humedad se ensayaron 3 velocidades de aire. Con sus respectivos duplicados computando un total de 14 experimentos. A su vez se ensayaron corridas de cáscara de arroz y lodos puros, a velocidades de 2 y 20 L/min respectivamente, teniendo como referencia velocidades utilizadas en otros estudios con humedades de materia prima similares [24] [28]. Para cada una de las experiencias se analizó la composición de gases por cromatografía (H<sub>2</sub>, Aire, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) y se obtuvo el poder calorífico de la mezcla gaseosa. Para cada experiencia se procesaron los perfiles de Temperatura vs tiempo obtenidos que permitieron obtener la temperatura máxima y el tiempo de la CL. En la Tabla 4 se muestra el diseño experimental:
#### Tabla 4 - Diseño experimental

Humedad (base húmeda,bh)	8,7%	50%	60%	70%	76%
	2,0	2,5	15,0	10,0	20,0
<i>Velocidad de aire (sL/min)</i>		5,0		15,0	
		10,0		20,0	

# 4. Resultados y discusión

### 4.1. Caracterización de materia prima

En la Tabla 5 de muestran los resultados obtenidos para la caracterización de la materia prima. Los análisis se realizaron en el laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Química, UdelaR. Todos los análisis se realizaron por triplicado expresándose el resultado promedio en la Tabla 5:

|--|

Parámetro	Lodo	СА
% Humedad (base húmeda, bh)	76,19	8,69
% Volátiles (base seca, bs)	74,52	67,53
% Cenizas (bs)	21,93	22,26
% Carbono fijo (bs)	3,55	10,21
%N (bs)	4,16	0,12
%C (bs)	45,65	36,53
%H (bs)	8,28	5,35
%S (bs)	0,22	< LD
Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> )	580,0	128,0
PCS (MJ/kg) (bs)	21,0	14,7

De los resultados observados se destaca:

• **Humedad:** Si bien la humedad reportada para el lodo es elevada. El valor se acerca al rango que se ha demostrado sostenible para otro tipo de materiales. Yermán et al. concluyeron que el tratamiento de combustión latente aplicado a heces puede ser sostenible hasta humedades del 75%. En su estudio está humedad fue alcanzada con la mezcla de heces artificailes y arena [24]. Rashwan et al. utilizaron biosólidos obtenidos de tratamiento de aguas

obteniendo combustiones latentes sostenibles con valores de humedad de hasta 80% [28]. La baja humedad reportada para la cáscara de arroz la vuelve un material atractivo para utilizar como mezcla y ajustar la humedad. La humedad determinada para la cáscara de arroz fue levemente superior a la reportada para pellets de madera por Wyn et al. 7,0% los cuales fueron utilizados como combustible de CL [56].

• Volátiles: El contenido de volátiles obtenido en el lodo da una idea del potencial energético del mismo. Los materiales altamente volátiles liberan grandes cantidades de combustible gaseoso [44]. Wyn et al. reportaron un valor de 75,5% de volátiles para los pellets de madera [56], similares a los obtenidos para el lodo.

• **Carbono fijo:** Ohlemiller concluye que las biomasas con mayor carbono fijo tienden a ser autosuficientes en un mayor rango de humedad y flujo de aire. Los materiales que se carbonizan cuando se calientan y mantienen su estructura porosa tienen la mayor predisposición a arder de forma sostenida [14] ya que facilitan el transporte del oxígeno. Los resultados muestran que la utilización de cáscara de arroz en la mezcla no sólo ayuda a regular el contenido de humedad, sino que también podrían colaborar con la sostenibilidad de la CL aportando una matriz con mayor porosidad. Wyn et al. reportaron un valor de 16,2% de carbono fijo para los pellets de madera [56], superior a los obtenidos para la cáscara de arroz.

• **Cenizas:** El contenido de cenizas son las impurezas inorgánicas en las materias primas y no contribuyen al contenido energético del material. Ambos materiales caracterizados muestran contenido de cenizas similares. El valor de ceniza reportado para la cáscara de arroz atribuye otro beneficio al utilizarlo para mezcla; a diferencia de la utilización de arena, la utilización de cáscara de arroz, a priori, no diluye de forma significativa el poder calorífico del material, como si sucede con la arena. Rashwan et al. reportaron valores de ceniza de 18,6 – 22,8 % para biosólidos obtenidos de tratamiento de aguas [28].

38

• Azufre: El contenido de azufre de ambos materiales es inferior al contenido de azufre del fuel oil utilizado en CONAPROLE en sus calderas (0,72%)<sup>2</sup>, por tanto, adecuado para su utilización en el proceso.

Poder calorífico: El poder calorífico superior del lodo evidencia el potencial energético de este residuo sabiendo que la combustión podría mantenerse por sí sola incluso con un lecho de material de < 1 MJ/kg [29] [30]. A su vez los valores obtenidos fueron superiores al poder calorífico reportado por Rashwan et al. para biosólidos obtenidos de tratamiento de aguas 17,2 – 18,1 MJ/kg [28] y al de heces 17,5 MJ/kg reportado por Yermán et al. [24], y del mismo orden de magnitud que el poder calorífico superior del fuel oil utilizando en CONAPROLE, 43,2 MJ/kg<sup>3</sup>.

• TGA: El análisis de TGA se realizó con el fin de establecer una temperatura adecuada para la correcta ignición del combustible durante las corridas de CL. El TGA indica la temperatura al inicio del proceso de descomposición de los volátiles, entre otras cosas. Los TGA de ambos materiales mostraron valores inferiores a 250°C, por tanto, se seleccionó este valor como temperatura de ignición. En los Gráficos 1 y 2 se pueden observar las curvas obtenidas del análisis termogravimétrico para el lodo y para la cáscara de arroz respectivamente.

El Gráfico 1 corresponde al TGA del lodo. Se pueden observar dos curvas, la azul representa la relación masa/masa inicial (M<sub>n</sub>/M<sub>o</sub>), la naranja indica la magnitud de esa pérdida de masa: la derivada en función del tiempo dt((M<sub>n</sub>/M<sub>o</sub>)) normalizado por el aumento de °C/min (B). Los picos observados en la curva naranja corresponden a pérdidas de masa de gran magnitud. La primera pérdida de masa observada comienza aproximadamente a 180°C, y corresponde a los procesos de descomposición de volátiles. La segunda pérdida de masa observada comienza aproximadamente a 180°C, y corresponde a los procesos de la curva azul cuando la descomposición del carbono fijo. Si observamos el valor

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dato proporcionado por CONAPROLE

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Dato proporcionado por CONAPROLE

importante de masa (~630-650 °C), se observa una relación  $M_n/M_o$  de 22% aproximadamente, siendo este similar al porcentaje de cenizas obtenido para el lodo en la caracterización (21,93%).

El Gráfico 2 corresponde al TGA de la cáscara de arroz. La cáscara de arroz no fue secada previo a su TGA, por tanto, la primera pérdida de masa observada al inicio del TGA corresponde a la pérdida de humedad. La segunda pérdida de masa observada comienza aproximadamente a 220°C, y corresponde a los procesos de descomposición de volátiles. La tercera pérdida de masa observada comienza aproximadamente a 360°C, y corresponde a la pérdida de carbono fijo. Si observamos el valor de la curva azul cuando la descomposición del carbono fijo deja de generar una pérdida importante de masa (~530-550 °C), se observa una relación M<sub>n</sub>/M<sub>o</sub> de 22% aproximadamente, siendo este similar al porcentaje de cenizas obtenido para el lodo en la caracterización (22,26%). Picos similares fueron observadas por Serrano et al. en el TGA de fibra de coco [54].



Gráfico 1 - Análisis termogravimétrico del lodo.  $M_n$  corresponde a la masa de la muestra a tiempo n,  $M_o$  la masa inicial de la muestra, B el aumento de °C/min y dt( $M_n/M_o$ ) la derivada en función de tiempo de  $M_n/M_o$ 



 $Gráfico 2 - Análisis termogravimétrico de la cáscara de arroz. <math>M_n$  corresponde a la masa de la muestra a tiempo n,  $M_o$ la masa inicial de la muestra, B el aumento de °C/min y dt( $M_n/M_o$ ) la derivada en función de tiempo de  $M_n/M_o$ 

## 4.2. Caracterización de mezclas

Para la caracterización de las mezclas se utilizaron los resultados de las dos materias primas en su estado puro y se realizaron los balances de masa y energía correspondientes. Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 6:

Tabla 6 -	- Caracterización d	de mezclas por	balances. La	a densidad o	aparente de las	diferentes	mezclas fu	ie obtenida po	r
<i>(</i> , )									
metodo (	analitico								

% Humedad (bh) <sup>4</sup>	50%	60%	70%
Ratio mL/mC⁵	1,6	3,2	9,9
% Volátiles (bs)	69,64%	70,80%	72,74%
% Cenizas (bs)	22,16%	22,11%	22,02%
% Carbono fijo (bs)	8,27%	7,20%	5,41%
%N (bs)	1,30%	1,95%	3,03%
%C (bs)	39,18%	40,65%	43,10%
%H (bs)	6,20%	6,68%	7,46%
%S (bs)	0,06%	0,10%	0,16%
Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> )	230	272	420
PCS (MJ/kg) (bs)	16,54	17,55	19,24

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> bh: base húmeda, bs: base seca

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Masa de lodo (g)/ Masa cáscara de arroz (g)

### 4.3. Corridas de reacción de combustión latente

Como se observó en la Tabla 4, se realizaron 9 corridas experimentales con sus correspondientes duplicados. Las experiencias se realizaron en el laboratorio de Energías Renovables del Instituto del Polo Tecnológico de Pando.

Se utilizaron tres criterios para clasificar las corridas de CL en sostenibles:

- La masa final luego de finalizada la CL no fuese superior al contenido de cenizas de la mezcla +/- un 5%.
- 2- El termopar a 45 cm de la base del reactor alcanzase los 100°C.
- 3- Un perfil de temperaturas consistente con los perfiles observados en otros estudios para
   CL sostenibles. Ver Figura 8.

En caso de cumplirse solamente uno de los dos criterios principales (1 y 2) la corrida se clasificó como condición de borde. En caso de no cumplirse ningún criterio la corrida se clasificó como no sostenible.

En el Gráfico 3 puede observarse el resumen de las corridas experimentales luego de clasificadas:



Gráfico 3 - Corridas experimentales clasificadas en CL sostenible/no sostenible/borde

En el gráfico también puede observarse la existencia de una relación lineal entre las condiciones de flujo de aire y la humedad de la mezcla que permiten una CL sostenible. Esta observación ya había sido demostrada [44]. En los gráficos 4, 5 y 6 de temperatura durante las corridas experimentales de las 3 condiciones operativas sostenibles de CL:



*Gráfico 4* - Corrida 50% Humedad, caudal de aire = 10 sL/min



Gráfico 5 - Corrida 60% Humedad, caudal de aire = 15 sL/min



Gráfico 6 - Corrida 70% Humedad, caudal de aire = 20 sL/min

Algunas observaciones a destacar:

- **Flujo de aire:** A mayor humedad de mezcla fue necesario aumentar el flujo de aire para obtener una CL autosostenible. El flujo de aire es uno de los parámetros principales y de mayor impacto en la CL según varios autores [9] [24] [26]. Existe un compromiso entre la humedad de la mezcla y el flujo permitido. Sin embargo, una humedad menor implica un costo adicional debido a un secado previo o la utilización de mezclas con otros materiales que pueden no encontrarse in situ (como el caso de este estudio). Mayores flujos de aire que permitan operar a mayor humedad también tendrán sus costos asociados a consumo eléctrico. Como se mencionó en el apartado 1.4.4., dado que la propagación de la combustión latente está controlada por el suministro de oxígeno y la transferencia de calor [12] [14], la velocidad del flujo de aire afecta directamente la cantidad de oxígeno transportado al frente de combustión. Esta disponibilidad de oxígeno aumenta las reacciones de oxidación, proporcionando el calor necesario para mantener viva la CL. La conclusión obtenida en las corridas experimentales señala que un aumento en el flujo de aire puede aumentar el rango de los límites de la autosostenibilidad, está conclusión fue observada también por Yermán et. al. [24].

- **Perfiles de temperatura:** A medida que se aumenta la humedad de la mezcla los perfiles de temperatura se muestran menos estables. En lugar de observarse que cada termocupla aumenta su temperatura hasta llegar a un máximo para luego comenzar a disminuir, se observan picos en todas ellas. Este comportamiento podría explicarse debido a que al aumentar la humedad de la mezcla se está utilizando menos cáscara de arroz, por tanto, un lecho de material menos poroso. En la caracterización de la materia prima (4.1.) se había adelantado está posibilidad. Un lecho poco poroso puede dificultar el pasaje del aire generando zonas en donde el O<sub>2</sub> no es suficiente para generar las reacciones de oxidación y aumentar de forma significativa la temperatura. Estas zonas luego se derrumban debido a la disminución del volumen de material de las zonas que sí lograron reaccionar. Estos derrumbes pueden generar la variación de temperatura observada en las diferentes termocuplas. En el caso de las corridas que fueron

48

categorizadas como sostenibles los derrumbes no fueron lo suficientemente significativos como para apagar la CL. En algunas corridas las zonas con falta de O<sub>2</sub> y la poca porosidad del lecho ocasionaron que estos derrumbes apagasen la CL. Otro fenómeno que también podría explicar estos perfiles de temperatura irregular es la re condensación. Como se mencionó en el apartado 1.4.2., este proceso consiste en la humedad que se vaporiza, pudiendo re condensarse en esta misma zona, creando una zona con mayor contenido de humedad. Este exceso de humedad puede comprometer la sostenibilidad de la CL y a su vez generar perfiles de temperatura como los observados a mayores contenidos de humedad.

- **Tiempos de calentamiento:** Se observa que es a medida que se aumenta el contenido de humedad de la mezcla, el tiempo necesario con resistencia encendida para alcanzar los 250°C (temperatura de ignición) son mayores. Esto responde a que la zona de secado requerirá una mayor cantidad de energía para evaporar el agua contenida en la mezcla.

- **Tiempos de CL:** No se observaron diferencias significativas en los tiempos de CL de las corridas autosostenibles.

- Temperaturas máximas alcanzadas: En cuanto a las temperaturas máximas, algunos autores han reportado que estas tienden a aumentar con flujos de aire bajos y a disminuir con flujos de aire altos [13]. Esto está asociado principalmente con el fino equilibrio energético entre la transferencia de calor y la tasa de liberación de calor de la oxidación exotérmica. Aumentar el flujo de aire implica una mayor velocidad de liberación de calor, lo que disminuye la temperatura dentro del reactor. Por otro lado, a altos flujos de aire, se observó que la temperatura de los gases que salen del reactor aumenta. Esto concuerda con que parte de la energía sale del reactor con los gases de escape. Debido a la alta velocidad del gas dentro del reactor, el calor de la reacción exotérmica no se transfiere eficientemente a la mezcla dentro del reactor y las temperaturas observadas son más bajas. Se observó un comportamiento similar en el caso de la combustión latente de alquitrán de hulla [8]. Chen et al. también exploraron el efecto del contenido de humedad en las temperaturas alcanzadas [57]. Se exploró la gasificación por

49

corriente ascendente de mezquite y enebro con un contenido de humedad de 12,6 y 20,16 % en peso. Se demostró que un mayor contenido de humedad reducía las temperaturas máximas en el reactor, así como las concentraciones de H<sub>2</sub> y CO en el gas combustible. En las corridas experimentales realizadas para la mezcla de lodos con cáscara de arroz esta tendencia no fue observada.

En la Tabla 7 se resumen los promedios de los tiempos y temperaturas alcanzadas de las corridas sostenibles:

Tabla 7 - Tiempos y temperaturas máximas obtenidas en las corridas de CL autosostenibles

% Humedad (bh), Flujo de aire (sL/min)	50%, 10 L/min	60%, 15 L/min	70%, 20 L/min
Tiempo resistencia (hh:mm:ss)	00:56:46	01:40:02	01:49:53
Tiempo CL (hh:mm:ss)	00:21:23	00:14:35	00:19:33
T máxima (°C) <sup>6</sup>	898	1057	847

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Promedio de temperatura máxima alcanzada por las cuatro primeras termocuplas

#### 4.4. Cromatografía de gases

Como se mencionó en la sección 3.4.1., la concentración de gases obtenidos en las corridas de CL se midió por cromatografía de gases. Previo a la medición de los gases obtenidos por CL se realizó la medición de los patrones para obtener las curvas de los diferentes gases. En la Tabla 8 se muestran dichas curvas:

Gas	Pendiente (área/ml)	Ordenada (área)
H <sub>2</sub>	2448440	-518
CO <sub>2</sub>	194359	2375
CH <sub>4</sub>	5800383442	-1726196
СО	267167	-2287
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	110008537	-152701
Aire	239942	976

Tabla 8 - Curvas de calibración de gases

Para asegurar que no fueran necesarios más patrones, se corroboró que la sumatoria de los volúmenes de los gases identificados fuera de 1 +/- 0,05 ml (volumen de toma 1 ml). En los gráficos 7, 8 y 9 se presenta la concentración volumétrica de los gases obtenidos en la CL en función del tiempo de las 3 condiciones operativas sostenibles de CL. Cabe destacar que estos valores son en base libre de aire. Las concentraciones de gases obtenidas resultaron mejores desde el punto de vista energético que las halladas por Wyn et al. [53] en la CL de residuos lingocelulósicos: H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> (7.7, 32.6, 2.3 y 57.4 % respectivamente). Esto se debe a que para la mezcla lodo/cáscara de arroz se obtuvieron concentraciones altas de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, siendo este un gas con PCS superior al del resto de los gases, generando que el valor de PCS de la mezcla gaseosa también sea superior.



Gráfico 7 - Corrida 50% Humedad, caudal de aire = 10 sL/min



Gráfico 8 - Corrida 60% Humedad, caudal de aire = 15 sL/min



Gráfico 9 - Corrida 70% Humedad, caudal de aire = 20 sL/min

Conocido el caudal de aire utilizado en cada corrida fue posible calcular el caudal de los gases generados (L/min), considerando que el oxígeno fue completamente consumido, por tanto, el caudal de N<sub>2</sub> a la salida del reactor es igual al caudal de aire de entrada multiplicado por la composición de Nitrógeno en el aire (79%). Conociendo la composición del gas (incluyendo el N<sub>2</sub>) a la salida del reactor, fue posible estimar el caudal del resto de los gases combustibles. Con el poder calorífico superior de los gases identificados (Tabla 9), se calculó el poder calorífico de la mezcla libre de aire y la energía generada en cada corrida. Es importante destacar que para poder utilizar los gases combustibles en la caldera es necesario remover previamente el O<sub>2</sub> remanente, principalmente por los riesgos asociados a posibles combustiones previo al quemador que pueden comprometer las instalaciones.

Gas	PCS (kJ/L)
H <sub>2</sub>	12,8
CO <sub>2</sub>	-
CH <sub>4</sub>	39,9
СО	12,6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	101,0

En la Tabla 10 se resumen los PCS (kJ/L) de las mezclas de gases en base libre de aire y la energía generada (kJ) de las corridas sostenibles. Ambos valores fueron obtenidos por integración. Conociendo la concentración de la mezcla de gases en función de tiempo obtenida por cromatografía y con los PCS, se obtuvo el PCS ponderado de la mezcla en función de tiempo. Integrando esta curva por método de trapecios se obtuvo la energía expresada en kJ\*min/L. Esta energía dividida por el tiempo de corrida nos permitió obtener un promedio ponderado de los kJ/L de la mezcla de gases durante toda la corrida. Análogamente, se multiplicó cada punto de

la curva de PCS (kJ/L) de la mezcla en función de tiempo por el caudal instantáneo (L/min), obteniéndose la energía por minuto (kJ/min) en función de tiempo. Integrando esta curva por método de trapecios se obtuvo la energía generada en la corrida experimental en kJ.

Tabla 10 – Poder calorífico de mezcla de gases (kJ/L) y energía obtenida (kJ) de los gases generados en las corridas de CL autosostenibles

% Humedad (bh), Flujo de aire (sL/min)	50%, 10 L/min	60%, 15 L/min	70%, 20 L/min
Poder calorífico superior gases (kJ/L)	70,3	69,8	61,6
Energía durante CL (kJ)	5073	4014	3189

El flujo de aire es el parámetro operativo más estudiado en la gasificación y la pirólisis oxidativa [13]. Un aumento en el flujo de aire proporciona más oxígeno para la oxidación del material utilizado como combustible, lo que puede ser beneficioso al aumentar las temperaturas de combustión lenta que proporcionan más energía para las reacciones de reducción. Sin embargo, un aumento en las reacciones de oxidación da como resultado más gases de combustión completa, lo que disminuye el poder calorífico de los gases producto [13]. Este fenómeno ha sido informado por Chen et al. [57], Bhoi et al. [59], y Sarker et al. [60] entre otros. A su vez, un aumento en el contenido de humedad da como resultado una menor tasa de combustión y valor calorífico de los gases producidos. La gasificación de la paja de maíz con un contenido de humedad da como resultado una menor tasa de combustible en el gas combustible. Por tanto, el flujo de aire y la humedad de las mezclas podrían explicar los valores de poder calorífico para las diferentes mezclas.

### 4.5. Caracterización de cenizas

A las cenizas obtenidas en las CL autosostenibles se las caracterizó. En la Tabla 11 se observa la densidad aparente obtenida. Se puede observar una relación lineal (R<sup>2</sup>=0,97) entre el ratio de masa lodo/masa cáscara de arroz y la densidad de la ceniza. A mayor contenido de cáscara de arroz menor la densidad de la ceniza. Estos resultados son consistentes con las densidades obtenidas para las materias primas.

Tabla 11 - Densidad aparente de cenizas ol	btenidas en las CL autosostenibles
--	------------------------------------

% Humedad (bh), Flujo de aire (sL/min)	50%, 10 L/min	60%, 15 L/min	70%, 20 L/min
Ratio mL/mC <sup>7</sup>	1,6	3,2	9,9
Densidad ap cenizas (kg/m <sup>3</sup> )	180	244	366

A las cenizas obtenidas de CL autosostenibles también se les realizó difracción por rayos X para caracterizar los inorgánicos cristalinos presentes. Las estructuras amorfas no reflejan los rayos X con precisión, mientras que las cristalinas sí.

En los gráficos 10 y 11 se pueden observar los diagramas de difracción por rayos X para las cenizas obtenidas de las corridas 50%H - 10 L/min y 70%H - 20 L/min respectivamente.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Masa de lodo (g)/ Masa cáscara de arroz (g)





Gráfico 10 - Difracción de rayos X para la ceniza obtenida de la corrida a 50% Humedad y flujo de aire de 10 L/min



Humedad 70%, 20 L/min

Gráfico 11 - Difracción de rayos X para la ceniza obtenida de la corrida a 70% Humedad y flujo de aire de 20 L/min

Inorgánicos cristalinos presentes:

• En ambos gráficos se observan picos a  $\Theta$ =22°C correspondientes a la Sílice. El pico es de mayor magnitud en la mezcla a 50% humedad, siendo coherente con un mayor contenido de cáscara de arroz, aporte principal de la sílice en la mezcla.

• En ambos gráficos se observan picos a  $\Theta$ =67°C y en el segundo también  $\Theta$ =37,6°C, estos picos corresponden al Aluminio. El Aluminio puede ser un derivado del policloruro de aluminio utilizado para precipitar los lodos de la planta de tratamiento de efluentes.

## 5. Optimización

Para seleccionar la mejor condición para el manejo de este residuo es necesario considerar todas las ganancias y costos operativos asociados (en \$), para todos ellos se utilizó una base anual:

1- Ganancia por energía obtenida de gases combustibles (E): Corresponde al ahorro por sustituir parte del fuel oil que se utiliza en una caldera para genera vapor con el gas generado en la CL de lodos. La cantidad de fuel oil sustituido se puede calcular teniendo en cuenta la relación entre los poderes caloríficos de ambos combustibles como se expresa en la Ecuación 1:

$$E(EG(x)) = EG(x)(kJ) \times \frac{1}{PCI \text{ fuel oil } \left(\frac{kJ}{kg}\right)} \times \frac{Costo \text{ fuel oil } \left(\frac{\$}{L}\right)}{Densidad \text{ fuel oil } \left(\frac{kg}{L}\right)}$$
(1)

Con PCI fuel oil=9560 kcal/kg (40.000 kJ/kg), costo de fuel oil=\$22,43 /L y densidad de fuel oil =0,9762 kg/L<sup>8</sup>

Donde *EG* (*x*) es la energía generada por los lodos en un año dependiente de (*x*), siendo *x* la relación másica (g/g) lodo/cáscara de arroz de la mezcla. Las corridas experimentales permitieron obtener la siguiente relación de energía generada por gramo eg'(x) de combustible dentro del reactor:

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Datos proporcionados por CONAPROLE, fichas técnicas del fuel oil utilizado brindadas por el proveedor



Gráfico 12 - Energía (eg') obtenida de los gases combustibles de las CL autosostenibles por gramo de mezcla en el reactor

Por tanto, con la curva de energía por gramo de mezcla eg'(x) obtenida de las corridas experimentales fue posible formular la Ecuación 2:

$$EG(x) = [eg'(x)]\left(\frac{kJ}{g}\right) \times 1000\left(\frac{g}{kg}\right) \times Lodo \ anual \ (kg) \times \left(1 + \frac{1}{x}\right)$$
(2)  
$$con \ eg'(x) = -1,493x + 22,177$$

Siendo:

Lodo anual (kg) (3)  

$$= 2\left(\frac{volqueta}{dia}\right) \times 4\left(\frac{m^{3}}{volqueta}\right) \times densidad \ lodo\left(\frac{kg}{m^{3}}\right)$$

$$\times 365\left(\frac{dias}{año}\right) = 1.693.600 \ kg/año$$

Con un valor de densidad aparente de lodo = 580 kg/m<sup>3</sup>

2- Ahorro en disposición de lodos (L): El costo de disposición es de 1 UR/m<sup>3</sup> y cada volqueta puede disponer 4 m<sup>3</sup>. A su vez está el costo fijo de volqueta de \$3590 + IVA<sup>9</sup>. Se generan 2 volquetas por día de lodos. Siendo v la cantidad de volquetas/día, se obtiene la Ecuación 4:

$$L(v) = \left[1 \left(\frac{UR}{m^3}\right) \times 1638 \left(\frac{\$}{UR}\right) \times 4 \left(\frac{m^3}{volqueta}\right) + 3590 \left(\frac{\$}{volqueta}\right)\right]$$
(4)
$$\times v \left(\frac{volqueta}{dia}\right) \times 365 \left(\frac{dias}{ano}\right)$$

Entonces L(2) = \$7.403.660/año

3- **Costo por disposición de ceniza (C):** Se consideran los mismos costos actuales por disposición de lodos. Siendo el volumen de cenizas considerablemente menor. Esto costo variable se representa en la Ecuación 5:

$$C(v2(x)) = \left[1\left(\frac{UR}{m^3}\right) \times 1638\left(\frac{\$}{UR}\right) \times 4\left(\frac{m^3}{volqueta}\right) + 3590\left(\frac{\$}{volqueta}\right)\right]$$
(5)  
 
$$\times v2(x)\left(\frac{volqueta}{a\tilde{n}o}\right)$$

Donde v2 corresponde a la cantidad de volquetas generadas de ceniza por año:

$$v2(x) = \frac{Lodo \ anual \ (Kg) \times \left(1 + \frac{1}{x}\right) \times 0,22}{densidad \ cenizas(x) \left(\frac{kg}{m^3}\right)} \times \frac{1}{4} \left(\frac{volqueta}{m^3}\right)$$
(6)

Cuando el proceso es sostenible las cenizas son aproximadamente 22 % (m/m) de lo que se introduce en el reactor, según datos obtenidos en la caracterización de la materia prima.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Para los cálculos se utiliza un valor de UR de \$1638, actualizado al 9 de enero del 2024

A su vez, las corridas experimentales permitieron encontrar la siguiente relación entre la densidad de las cenizas y la composición de la mezcla (x), representada en la Ecuación 7:





Gráfico 13 – Densidad de cenizas de las CL autosostenibles

4- Costo por traer cáscara de arroz a planta (T): Dependerá de la relación lodo/cáscara de

arroz

Por día se generan 2 volquetas de lodos que se deberán consumir. El costo de transportar la cáscara de arroz necesaria por día se puede obtener a partir de la Ecuación 8:

$$T(x) = Costo flete\left(\frac{\$}{kg}\right) \times \frac{1}{x} \times Lodo anual (kg)$$
<sup>(8)</sup>

Donde el costo de flete=\$1,21/kg<sup>10</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Dato proporcionado por SAMAN S.A. extrapolando a distancia de 353 Km (SAMAN S.A. – CONAPROLE)

5- **Costo de energía en resistencia (R):** Se considera el tiempo de resistencia prendida para que la termocupla a 2 cm alcance una temperatura de 250°C. Sabiendo que la potencia nominal de la resistencia es 700 W y que la posición del potenciostato es 70%:

$$R(tr(x)) = \frac{A_E}{A_P} \times dr \times \frac{tr(x)}{3600}(h) \times \frac{700 (W) \times 0.70 (\%)}{1000}(kW)$$

$$\times Costo \ energia\left(\frac{\$}{kWh}\right)$$
(9)

Siendo dr la cantidad de días al año que se debe volver a prender la resistencia<sup>11</sup>, tr(x) corresponde al tiempo (s) que se tarda en alcanzar 250°C dependiendo de la composición del combustible  $x \neq \frac{A_E}{A_P}$ , la relación entre el área de las bases del reactor escalado y el reactor piloto.

Para definir la base del reactor escalado  $A_E$  se calculó:

$$Volumen\ reactor = \frac{\pi \times D^2}{4} \times h\ (m^3) = \frac{Lodo\ diario \times \left(1 + \frac{1}{x}\right)\ (kg)}{densidad\ mezcla(x)\left(\frac{kg}{m^3}\right)}$$
(10)

Considerando la relación  $\frac{H}{D} = 8,3$  para realizar el escalado, siendo esta la relación del reactor piloto.

Entonces,

$$A_E = \frac{\pi \times D^2}{4} \operatorname{con} D = \sqrt[3]{\frac{4 \times V}{\pi \times 8,3}}$$
(11)

Con respecto tr(x), los datos experimentales permitieron encontrar la relación entre el tiempo de resistencia prendida vs la composición x, para esta curva también se incluyó la corrida con

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Se considera 1 día al mes por limpieza/mantenimiento, por tanto, dr=12

cáscara de arroz pura que permitió un mejor ajuste lineal de la curva. Si bien el ajuste tiene R<sup>2</sup>=0,71 se decidió tomar esta curva sin corridas adicionales ya que en casos de optimización la robustez puede tener consecuencias positivas. Las consecuencias de sobreajustes pueden impactar de forma negativa en los modelados de optimización, ya que los datos se ajustarán muy bien a condiciones experimentales pero el modelo puede no adaptarse de igual forma en otras condiciones que no son las de diseño.

El tiempo de resistencia encendida puede verse afectado fácilmente por zonas con exceso de oxígeno o déficit de material (huecos en la matriz). Si la termocupla que se toma de referencia para apagar la resistencia queda dentro de esta zona, la temperatura registrada por la termocupla podría no ser representativa debido a la menor conductividad del aire, y un modelado de la curva sobreajustado a corridas sin inconvenientes no prevee esta situación. Acorde a lo esperado, los tiempos de resistencia encendida en las corridas sostenibles fueron mayores a mayor humedad.



Gráfico 14 – Tiempo de resistencia ON de las CL autosostenibles

Por tanto, la Ecuación 12 es:

tr(x) = 410,93x + 3019,83 (12)

Para poder calcular el costo de energía requerido por la resistencia fue necesario obtener el precio actual de la energía eléctrica para CONAPROLE: 4,3/KWh<sup>12</sup>. Para calcular el volumen de reactor fue necesario encontrar la relación entre la densidad de la mezcla y la composición (x). La relación hallada se representa en la Ecuación 13:



densidad mezcla(x) = 22,57x + 197,12 (13)

Gráfico 15 - Densidad de mezclas de las CL autosostenibles

Sustituyendo la Ecuación 13 en la Ecuación 10, la Ecuación 10 en la Ecuación 11 y por último la Ecuación 11 y 12 en la Ecuación 9, se puede obtener el costo de la energía consumida por la resistencia en función de x.

6- **Costo de energía en compresor (A)**: Se obtuvieron los consumos de las diferentes corridas experimentales utilizando un potenciostato colocado en el compresor. De los datos se puedo obtener *p*, siendo esta la relación entre la energía consumida por área de base del reactor y la composición del combustible x, representada en la Ecuación 14:

$$p(x) = 10,26x + 73,89$$
 (14)

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Dato proporcionado por CONAPROLE



Gráfico 16 – Energía por área de base de reactor consumida por el compresor en las CL autosostenibles

Por tanto, el gasto por el compresor se obtiene sustituyendo las Ecuaciones 11 y 14 en la Ecuación 15:

$$A(p(x)) = A_E(x)(m^2) \times p(x)\left(\frac{kWh}{m^2}\right) \times Costo\ energía\left(\frac{\$}{kWh}\right) \times 365$$
<sup>(15)</sup>

La Ecuación 16 a maximizar será:

$$Max(G) = E(x) + L - C(x) - T(x) - R(x) - A(x)$$
(16)

- E: Ganancia anual de energía obtenida por generación de gases combustibles
- L: Ahorro anual en disposición de lodos
- C: Costo anual por disposición de cenizas
- T: Costo anual por transporte de cáscara de arroz
- R: Costo anual de energía en resistencia
- A: Costo anual de energía en compresor

#### 5.1. Resultados de optimización

A continuación, se observan los gráficos de las ganancias y gastos:

En el Gráfico 17, se puede observar la ganancia anual de energía obtenida de los gases combustibles durante la CL. Como se discutió en la sección 4.4. a mayor contenido de cáscara de arroz en la mezcla, mayor será la energía obtenida debido principalmente a dos motivos: la necesidad de un flujo de aire menor para lograr una CL sostenible y la menor humedad de la mezcla: Las ganancias obtenidas son de orden 7. La ganancia anual de energía es máxima a menor relación lodo/cáscara de arroz.



Gráfico 17 — Ganancia anual de energía proveniente de gases combustibles obtenidos en la CL en función de la composición lodo/cáscara de arroz de la mezcla

En el Gráfico 18 se puede observar el costo anual por disposición de ceniza. Es trivial concluir que siendo fija la generación anual de lodos en planta, al aumentar la composición de cáscara de arroz en la mezcla, mayor será la cantidad de material para tratar por CL y, por tanto, mayor generación de cenizas. El costo anual por disposición de cenizas es máximo a menor relación lodo/cáscara de arroz. Siendo este de orden 6. Este es el costo principal del proceso. Es posible lograr una mejora considerable en los costos compactando la ceniza. Debido a que el transporte se cobra por volqueta y no por peso de la misma, podrían optimizarse los costos aumentando su densidad. Con una masa considerable de ceniza debido a un valor de x muy bajo (mucha CA), los costos de disposición de cenizas podrían igualarse a los costos de disposición de lodos.



Gráfico 18 – Costo anual de disposición de cenizas en función de la composición lodo/cáscara de arroz de la mezcla

En el Gráfico 19 se puede observar el costo anual por transporte de cáscara de arroz. Análogamente al razonamiento anterior, el costo anual por disposición por transporte de cáscara de arroz es máximo a menor relación másica x=lodo/cáscara de arroz. Siendo este de orden 5.



Gráfico 19 - Costo anual de transporte de cáscara de arroz en función de la composición lodo/cáscara de arroz de la

mezcla

En el Gráfico 20 se puede observar el costo anual de la energía consumida por la resistencia. Cuanto mayor sea la proporción de lodo de la mezcla, mayor será la humedad. Por tanto, la energía requerida para evaporar esa humedad aumenta los tiempos de resistencia ON, y por tanto los costos. Sin embargo, en el gráfico se observa una parábola con un mínimo en x=3,81. Esto se puede explicar ya que, al aumentar la proporción de cáscara de arroz en la mezcla, al ser fijo el volumen de lodo a tratar por CL de forma anual, se aumenta el volumen total de mezcla que debe ser tratado por CL. Por tanto, a valores menores de x=3,81 este factor comienza a ser predominante y los costos aumenta. Este costo es de orden 4.



Gráfico 20 - Costo anual de energía consumida por la resistencia en función de la composición lodo/cáscara de arroz de la mezcla
En el Gráfico 21 se puede observar el costo anual de la energía consumida por el compresor. Como se discutió en la sección 4.4., a mayor relación lodo/cáscara de arroz, mayor el flujo de aire necesario para que la CL sea autosostenible. Por tanto, a mayor relación lodo/cáscara de arroz mayores serán los costos asociados al compresor. Sin embargo, en el gráfico se observa una parábola con un mínimo en x=3,71. La explicación de este comportamiento es análoga al costo de la energía consumida por la resistencia explicado previamente. Por tanto, a valores menores de x=3,71 el factor volumen total de mezcla a tratar por CL de forma anual comienza a ser predominante y los costos aumenta. Este costo es de orden 5.



Gráfico 21 - Costo anual de energía consumida por el compresor en función de la composición lodo/cáscara de arroz de la mezcla

Se utilizó Matlab para hallar el máximo de la Ecuación 16 dentro del rango x: 1,6 – 9,9:

$$Max(G) = E(x) + L - C(x) - T(x) - R(x) - A(x)$$
(16)

Siendo L cte. igual a L = \$7.403.660/año

En el Gráfico 22 se puede observar la ganancia neta anual de utilizar gases combustibles obtenidos de la CL de una mezcla lodo/cáscara de arroz en sustitución de parte del fuel oil utilizado en el CIM. La ganancia neta es de orden 7 y es máxima a menor relación x.

$$Max(G) = $29.036.219, \quad x = 1.6$$

Principalmente se destaca que para cualquier relación x=lodo/cáscara de arroz dentro del intervalo (1,6 - 9,9), se obtienen ganancias positivas. La selección de la mezcla pasará a depender del presupuesto disponible para el proyecto. Se consideró para el volumen del reactor que tenga la capacidad de consumir todo el lodo (más la correspondiente cáscara de arroz) generado en un día por el CIM, por tanto, el costo del proyecto dependerá estrechamente del valor de x seleccionado. A menor x, mayores ganancias netas anuales pero mayor volumen de reactor, por tanto, mayor costo de inversión y mayor tiempo de repago.



Gráfico 22 – Ganancia neta anual por la utilización de gases combustibles de mezcla lodo/cáscara de arroz obtenidos por CL en función de la composición lodo/cáscara de arroz de la mezcla

Se muestran a continuación las dimensiones del reactor obtenido para x=1,6:

$$H = 10,2 m$$
  
 $D = 1,23 m$   
 $V = 12 m^3$ 

### 5.2. Sensibilidad con respecto al costo de transporte de cáscara de arroz

Una de las variables identificadas que puede afectar las ganancias netas de la implementación es el costo de transporte de cáscara de arroz. Esta variable tiene relación de dependencia fuerte con diversos factores: políticos e internacionales, precios internacionales de combustibles, tipo de transporte utilizado, políticas a nivel país para fomentar transportes más limpios, etc.

En el Gráfico 23 se puede observar la curva de ganancia neta para diferentes costos de transporte de cáscara de arroz, en azul el costo actual del flete, en naranja con un incremento del costo del 60% y en amarillo del 200%. Si bien parece poco probable un aumento de costo de transporte de esta magnitud, el costo actual de flete no considera un costo de la cáscara de arroz en sí misma ya que se considera un residuo. En caso de que este residuo pueda ser valorizado y aprovechado energéticamente, puede comenzar a considerarse como un subproducto para comercializar. Es importante destacar que aún con un aumento del 200% las ganancias netas siguen siendo positivas y con un orden variable entre 6 – 7. También se puede observar que la curva comienza a tomar forma parabólica y se observa un máximo de ganancia neta en x=4,6. Se rompe la tendencia observada previamente.



Gráfico 23 – Sensibilidad de la ganancia anual neta respecto al costo de transporte de cáscara de arroz

### 5.3. Sensibilidad con respecto a las dimensiones del reactor

Se identificó una segunda variable que puede impactar en las ganancias netas de la implementación. Debido a que los costos de la energía consumida por la resistencia y por el compresor fueron obtenidas en función de área de la base del reactor a modo de poder realizar el escalado, otras relaciones de H/D podrían impactar en los resultados. Switzer et al. estudiaron el comportamiento del escalado de un reactor piloto de 0,003 m<sup>3</sup> (de orden similar al piloto utilizado en este estudio: 0,0014 m<sup>3</sup>) a un reactor de escala intermedia de 0,3 m<sup>3</sup> y un reactor de escala superior de 3 m<sup>3</sup>. El reactor de 3 m<sup>3</sup> estudiado no tenía una geométrica cilíndrica sino una base rectangular y sección trasversal con forma de trapecio. El reactor de escala intermedia si tenía una geometría cilíndrica y una relación de H/D=1,6 [30]. En el Gráfico 24 se observan las curvas de ganancias netas anuales para un reactor escalado de H/D=8,3 (relación del reactor piloto utilizado en este estudio) vs. H/D=1,6 (relación de reactor de escala intermedia estudiada por Switzer et al.) ambos de idéntico volumen. Si bien las ganancias netas anuales disminuyen al disminuir la relación H/D, esto no tiene un impacto significativo y las ganancias siguen siendo de orden 7.

Si mantengo D constante y disminuyo H, disminuye la relación H/D. En este caso (i) el consumo de energía de la resistencia por unidad de masa de mezcla será mayor. Esto se puede visualizar con la analogía de un cigarrillo. Si tengo dos cigarrillos de igual sección transversal y los prendo, la chispa para prender será igual en ambos, pero si uno de los cigarrillos es más corto, habré quemado menos tabaco en el cigarrillo más corto con la misma chispa.

Si mantengo H constante y aumento D, también disminuye la relación H/D. Este caso tiene dos impactos opuestos. (ii) Al aumentar el diámetro es más la sección que debo calentar y por tanto mayor será el consumo de energía, (iii) al aumentar el diámetro, menores serán las pérdidas de calor por volumen de reactor.

77

Observando el gráfico podemos concluir que los casos (i) y (ii) son los responsables del comportamiento observado. En el caso de seleccionar una mayor relación H/D para disminuir el gasto de energía y aumentar las ganancias netas, será necesario tomar acciones para minimizar las pérdidas del reactor.

Con respecto al gasto del compresor, la relación no es tan trivial, y a medida que se aumenta la escala del reactor comienzan a impactar factores fluidodinámicos que no fueron estudiados en este trabajo.



Gráfico 24 - Sensibilidad de la ganancia anual neta respecto a las dimensiones del reactor, específicamente la relación de altura sobre diámetro (H/D)

## 5.4. Sensibilidad con respecto al costo del fuel oil

La tercera variable identificada que puede afectar las ganancias netas fue el costo del fuel oil. Si el costo del fuel oil disminuye, el ahorro obtenido por su sustitución es menor. En el Gráfico 25 se observan las curvas de ganancias netas anuales para el precio actual del fuel oil en azul, con un aumento del 50% en naranja, y con una disminución del 50% en amarillo. Si bien el impacto del precio del fuel oil es significativo, para los tres escenarios las ganancias netas anuales son del mismo orden. A pesar de que el costo del fuel oil se reduzca en un 50% es esperable obtener ganancias netas anuales debido al ahorro significativo obtenido por la reducción del volumen de lodos a disponer que cubre gran parte de los costos operativos del proceso. Con una reducción del costo del fuel oil en un 50%, las ganancias netas se reducen a la mitad.



Gráfico 25 - Sensibilidad de la ganancia anual neta respecto al costo del fuel oil

## 6. Conclusiones

En estudio realizado nos lleva a realizar las siguientes conclusiones:

- I. La combustión latente puede ser utilizada para el tratamiento de lodos provenientes de industria láctea, realizando mezclas con cáscara de arroz. La humedad máxima a la cual este estudio demostró que la CL es autosostenible fue de 70% de humedad con un caudal de aire de 20 sL/min. Para menores contenidos de humedad de mezcla (mayor proporción de cáscara de arroz), es posible trabajar con caudales de aire menores. Se observó una relación lineal entre el flujo de aire necesario y la humedad de la mezcla lodo/cáscara de arroz al igual que en estudios previos [44].
- II. Los gases combustibles obtenidos en las experiencias de CL autosostenibles fueron analizados por cromatografía de gases y se identificaron:  $C_3H_8$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ , CO. El rango del poder calorífico inferior de la mezcla de gases en base libre de aire obtenidos fue de 61,6 - 70,3 kJ/L. Superiores a los del metano.
- III. Para relaciones de x=lodo/cáscara de arroz dentro del rango: 1,6 9,9 la ganancia neta anual obtenida fue siempre positiva con un máximo de US\$ 726.000 anuales aproximadamente para x=1,6. Se observó que, a menores valores de x, menor la ganancia neta. Dado que en todo el rango las ganancias son positivas, la selección de x dependerá del presupuesto del proyecto. A menores valores de x, mayor volumen de reactor necesario y, por tanto, mayor costo de inversión.
- IV. Del análisis de sensibilidad se puede concluir que la geometría del reactor no afecta de forma significativa en las ganancias netas. El transporte de cáscara de arroz, sin embargo, puede impactar en el óptimo de ganancias, perdiendo la tendencia previamente observada de mayores ganancias a menor valor de x. En caso de un aumento en el transporte de cáscara de arroz o de que comience a comercializarse y deje de tratarse como residuo, se puede observar no solo el corrimiento del óptimo sino

también una reducción de las ganancias. Para un aumento del 200% el óptimo se traslada a x=4,6 y la ganancia en el óptimo se reduce a US\$294.000 anuales aproximadamente. El costo del fuel oil también tiene un impacto significativo en las ganancias netas anuales, para una reducción del 50% en el costo del fuel oil, las ganancias netas obtenidas se reducen a la mitad.

Líneas de investigación futuras:

- A pesar de que el reactor cuenta con aislación, el mismo tiene pérdidas de energía debido a las altas temperaturas que alcanza. Es posible analizar la viabilidad y conveniencia económica de recuperar esta energía en una camisa que caliente agua para usar en diferentes procesos de la planta que lo requieran.
- Utilizar arena en lugar de cáscara de arroz para evitar transporte y reutilizarla. Es necesario un análisis de viabilidad ya que la arena diluirá la energía obtenida por Kilo de mezcla.
- La corriente de gases debe estar libre de O<sub>2</sub> previo a la entrada a la caldera. Seleccionar el método adecuado para alcanzar las restricciones de concentración de O<sub>2</sub> exigidas por la caldera será necesario al momento de evaluar el presupuesto del proyecto.
- Optimizar costos de transporte de ceniza buscando alternativas para compactarla debido a que el costo de transporte es por volqueta (m<sup>3</sup>) y no por el peso de la misma.
  El costo de disposición de ceniza resultó ser el costo operativo de mayor impacto.
  Acciones que puedan tomarse para la reducción de este costo tendrán impactos positivos significativos en el repago del proyecto. Analizar alternativas para valorizar la ceniza, por ejemplo: como material de construcción (rellenos), para el desarrollo de soportes catalíticos para la descontaminación ambiental, como compost para reducir erosión de suelos, entre otros.

# Agradecimientos

Como fiel creyente de la no existencia de la meritocracia, hete aquí mi sección favorita de la tesis.

Quiero agradecer principalmente a mi familia y a mi pareja, que son mis animadores número uno, porque nadie en el mundo confía más en mi misma que ellos. Porque su apoyo fue, es y será siempre incondicional, realmente me hacen sentir que no hay nada que no pueda lograr. También quiero agradecerles a mis amigos, especialmente a mis amigas, las mujeres más alegres, increíbles y fuertes. Son una inspiración constante.

A CONAPROLE por la confianza en estos últimos 6 años, a todos los profesionales que han sido mis amigos, mis mentores, mis referentes. Gracias por darme la oportunidad constante de seguir aprendiendo.

Y por último a mis tutores, el Dr. Martín Torres y el Dr. Luis Yermán. Son el reflejo de la calidad de la investigación y la educación de la UdelaR, me hacen sentir tanto orgullo. Gracias por permitirme disfrutar tanto de este proceso.

# Bibliografía

- Uruguay XXI, [En línea]. Available: https://www.uruguayxxi.gub.uy/es/centroinformacion/articulo/exportaciones-por-capitulos. [Último acceso: 11 Febrero 2024].
- [2] Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca, «Anuario estadístico agropecuario,» 2023.
- [3] Instituto Nacional de la Leche, [En línea]. Available: http://www.inale.org/uruguaylechero. [Último acceso: 11 Febrero 2024].
- [4] CONAPROLE, «Memoria Anual,» 2023.
- [5] A. Wozniak, «China Dialogue,» 2013. [En línea]. Available: https://chinadialogue.net/en/energy/6296-the-world-s-longest-burning-fires-china-sunseen-story/. [Último acceso: 12 Febrero 2024].
- [6] R. Hadden y G. Rein, «Burning and water suppression of smoldering coal fires in smallscale laboratory experiments,» de *In Coal and peat fires: a global perspective*, Elsevier, 2011, pp. 317-326.
- [7] Z. Song, X. Huang, J. Jiang y X. Pan, «A laboratory approach to CO2 and CO emission factors from underground coal fires,» *International Journal of Coal Geology*, nº 219, p. 103382, 2020.
- [8] P. Pironi, C. Switzer, G. Rein, A. Fuentes, J. I. Gerhard y J. L. Torero, «Small-scale forward smouldering experiments for remediation of coal tar in inert media,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 2, nº 32, pp. 1957-1964, 2009.
- [9] L. Yermán, H. Wall, J. Torero, J. I. Gerhard y Y. L. Cheng, «Smoldering combustion as a treatment technology for feces: sensitivity to key parameters,» *Combustion Science and Technology*, vol. 6, nº 188, pp. 968-981, 2016.
- [10] D. A. Purser, A. A. Stec y T. R. Hull, «Fire scenarios and combustion conditions,» de *Fire Toxicity*, 2010, pp. 26-50.
- [11] R. Hadden, A. Alkatib, G. Rein y J. L. Torero, «Radiant ignition of polyurethane foam: the effect of sample size,» *Fire Technology*, vol. 3, nº 50, pp. 673-691, 2014.
- [12] G. Rein, «Smoldering combustion,» de *SFPE handbook of fire protection engineering*, 2016, pp. 581-603.
- [13] H. K. Wyn, M. Konarova, J. Beltramini, G. Perkins y L. Yermán, «Self-sustaining smouldering combustion of waste: A review on applications, key parameters and potential resource recovery,» *Fuel processing technology*, nº 205, p. 106425, 2020.
- [14] T. J. Ohlemiller, «Modeling of smoldering combustion propagation,» *Progress in energy and combustion science*, vol. 4, nº 11, pp. 277-310, 1985.

- [15] X. Huang y G. Rein, «Interactions of Earth's atmospheric oxygen and fuel moisture in smouldering wildfires,» *Science of the Total Environment*, nº 572, pp. 1440-1446, 2016.
- [16] J. Yang, H. Chen y N. Liu, «Modeling of two-dimensional natural downward smoldering of peat,» *Energy & Fuels*, vol. 10, nº 30, pp. 8765-8775, 2016.
- [17] A. Anca-Couce, N. Zobel, A. Berger y F. Behrendt, «Smouldering of pine wood: Kinetics and reaction heats.,» *Combustion and Flame*, vol. 4, nº 159, pp. 1708-1719, 2012.
- [18] L. M. McKenzie, W. M. Hao, G. N. Richards y D. E. Ward, «Quantification of major components emitted from smoldering combustion of wood,» *Atmospheric Environment*, vol. 20, nº 28, pp. 3285-3292, 1994.
- [19] J. Tissari, J. Lyyränen, K. Hytönen, O. Sippula, U. Tapper, A. Frey y J. Jokiniemi, «Fine particle and gaseous emissions from normal and smouldering wood combustion in a conventional masonry heater,» *Atmospheric Environment*, vol. 34, nº 42, pp. 7862-7873, 2008.
- [20] S. M. Melody y F. H. Johnston, «Coal mine fires and human health: What do we know?,» International Journal of Coal Geology, nº 152, pp. 1-14, 2015.
- [21] B. C. Hagen, V. Frette, G. Kleppe y B. J. Arntzen, «Effects of heat flux scenarios on smoldering in cotton,» *Fire safety journal*, nº 61, pp. 144-159, 2013.
- [22] B. C. Hagen, V. Frette, G. Kleppe y B. J. Arntzen, «Transition from smoldering to flaming fire in short cotton samples with asymmetrical boundary conditions,» *Fire Safety Journal*, nº 71, pp. 69-78, 2015.
- [23] B. C. Hagen, V. Frette, G. Kleppe y B. J. Arntzen, «Onset of smoldering in cotton: Effects of density,» *Fire Safety Journal*, vol. 3, nº 46, pp. 73-80, 2011.
- [24] L. Yermán, R. M. Hadden, J. Carrascal, I. Fabris, D. Cormier, J. L. Torero y Y. L. Cheng, «Smouldering combustion as a treatment technology for faeces: exploring the parameter space,» *Fuel*, nº 147, pp. 108-116, 2015.
- [25] I. Fabris, D. Cormier, J. I. Gerhard, T. Bartczak, M. Kortschot, J. L. Torero y Y. L. Cheng, «Continuous, self-sustaining smouldering destruction of simulated faeces,» *Fuel*, nº 190, pp. 58-66, 2017.
- [26] L. Yermán, H. Wall y J. L. Torero, «Experimental investigation on the destruction rates of organic waste with high moisture content by means of self-sustained smoldering combustion,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 3, nº 36, pp. 4419-4426, 2017.
- [27] L. Yermán, D. Cormier, I. Fabris, J. Carrascal, J. L. Torero, J. I. Gerhard y Y. L. Cheng, «Potential bio-oil production from smouldering combustion of faeces,» Waste and biomass valorization, nº 8, pp. 329-338, 2017.

- [28] T. L. Rashwan, J. I. Gerhard y G. P. Grant, «Application of self-sustaining smouldering combustion for the destruction of wastewater biosolids,» *Waste Management*, nº 50, pp. 201-212, 2016.
- [29] P. Pironi, C. Switzer, J. I. Gerhard, G. Rein y J. L. Torero, «Self-sustaining smoldering combustion for NAPL remediation: laboratory evaluation of process sensitivity to key parameters,» *Environmental science & technology*, vol. 7, nº 45, pp. 2980-2986, 2011.
- [30] C. Switzer, P. Pironi, J. I. Gerhard, G. Rein y J. L. Torero, «Volumetric scale-up of smouldering remediation of contaminated materials,» *Journal of Hazardous materials*, nº 268, pp. 51-60, 2014.
- [31] J. L. Torero, J. I. Gerhard, L. L. Kinsman y L. Yermán, «Using fire to remediate contaminated soils,» de *In Underground Coal Gasification and Combustion*, Woodhead Publishing, 2018, pp. 601-625.
- [32] G. P. Grant, D. Major, G. C. Scholes, J. Horst, S. Hill, M. R. Klemmer y J. N. Couch, «Smoldering combustion (STAR) for the treatment of contaminated soils: examining limitations and defining success,» *Remediation Journal*, vol. 3, nº 26, pp. 27-51, 2016.
- [33] G. C. Scholes, J. I. Gerhard, G. P. Grant, D. W. Major, J. E. Vidumsky, C. Switzer y J. L. Torero, «Smoldering remediation of coal-tar-contaminated soil: pilot field tests of STAR,» *Environmental Science & Technology*, vol. 24, nº 49, pp. 14334-14342, 2015.
- [34] G. P. Grant, D. Major, J. I. Gerhard, P. Pironi, J. L. Torero y C. Switzer, «Self-Sustaining Treatment for Active Remediation (STAR): Overview of Scientific Principles and Initial Field Applications for the Treatment of Coal Tar in Soils,» de *Canadian Society of Petroleum Geologists*, 2010.
- [35] M. Salman, J. I. Gerhard, D. W. Major, P. Pironi y R. Hadden, «Remediation of trichloroethylene-contaminated soils by star technology using vegetable oil smoldering,» *Journal of Hazardous Materials*, nº 285, pp. 346-355, 2015.
- [36] M. A. Zanoni, J. L. Torero y J. I. Gerhard, «Smouldering combustion as an emerging technology for contaminated site clean-up: computational simulations,» de 10th US National Combustion Meeting, 2017.
- [37] C. Switzer, P. Pironi, J. I. Gerhard, G. Rein y J. L. Torero, «Self-sustaining smoldering combustion: a novel remediation process for non-aqueous-phase liquids in porous media,» *Environmental Science & Technology*, vol. 15, nº 43, pp. 5871-5877, 2009.
- [38] M. A. Zanoni, J. L. Torero y J. I. Gerhard, «Determining the conditions that lead to selfsustained smouldering combustion by means of numerical modelling,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 3, nº 37, pp. 4043-4051, 2019.
- [39] X. Huang y G. Rein, «Upward-and-downward spread of smoldering peat fire,» *Proceedings of the Combustion Institute,* vol. 3, nº 37, pp. 4025-4033, 2019.
- [40] L. Yermán, «Self-sustaining smouldering combustion as a waste treatment process,» *Developments in Combustion Technology*, pp. 143-165, 2016.

- [41] N. Prat-Guitart, G. Rein, R. M. Hadden, C. M. Belcher y J. M. Yearsley, «Propagation probability and spread rates of self-sustained smouldering fires under controlled moisture content and bulk density conditions,» *International Journal of Wildland Fire*, vol. 4, nº 25, pp. 456-465, 2016.
- [42] W. H. Frandsen, «The influence of moisture and mineral soil on the combustion limits of smoldering forest duff,» *Canadian Journal of Forest Research*, vol. 12, nº 17, pp. 1540-1544, 1987.
- [43] G. Gianfelice, M. Della Zassa, A. Biasin y P. Canu, «Onset and propagation of smouldering in pine bark controlled by addition of inert solids,» *Renewable Energy*, nº 132, pp. 596-614, 2019.
- [44] P. Basu, Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory, Academic press, 2018.
- [45] Y. Richardson, M. Drobek, A. Julbe, J. Blin y F. Pinta, «Biomass gasification to produce syngas,» de *Recent advances in thermo-chemical conversion of biomass*, Elsevier, 2015, pp. 213-250.
- [46] J. Rizkiana, G. Guan, W. B. Widayatno, X. Hao, X. Li, W. Huang y A. Abudula, «Promoting effect of various biomass ashes on the steam gasification of low-rank coal,» *Applied Energy*, nº 133, pp. 282-288, 2014.
- [47] C. Ryu, Y. B. Yang, A. Khor, N. E. Yates, V. N. Sharifi y J. Swithenbank, «Effect of fuel properties on biomass combustion: Part I. Experiments—fuel type, equivalence ratio and particle size,» *Fuel*, nº 85, pp. 1039-1046, 2006.
- [48] X. H. Pham, B. Piriou, S. Salvador, J. Valette y L. Van de Steene, «Oxidative pyrolysis of pine wood, wheat straw and miscanthus pellets in a fixed bed,» *Fuel Processing Technology*, nº 178, pp. 226-235, 2018.
- [49] E. Daouk, L. Van de Steene, F. Paviet, E. Martin, J. Valette y S. Salvador, «Oxidative pyrolysis of wood chips and of wood pellets in a downdraft continuous fixed bed reactor,» *Fuel*, nº 196, pp. 408-418, 2017.
- [50] J. P. Vantelon, B. Lodeho, S. Pignoux, J. L. Ellzey y J. L. Torero, «Experimental observations on the thermal degradation of a porous bed of tires,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 2, nº 30, pp. 2239-2246, 2005.
- [51] T. X. Xia, M. Greaves, A. T. Turta y C. Ayasse, «THAI—A 'short-distance displacement'in situ combustion process for the recovery and upgrading of heavy oil,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 3, nº 81, pp. 295-304, 2003.
- [52] J. Li, Q. Zhao, Y. Zhao, H. Fu, X. Li, J. Huang, Y. Li, X. Hu y S. Tian, «Remediation of heavy metal-contaminated mine soils using smoldering combustion technology,» *Environmental Technology & Innovation*, vol. 32, nº 103333, 2023.
- [53] H. K. Wyn, M. Konarova, G. Perkins y L. Yermán, «Fuel Gas Production From Self-Sustaining Smouldering Combustion of Lignocellulosic Waste,» In press.

- [54] A. Serrano, H. Wyn, L. Dupont, D. K. Villa-Gomez y L. Yermán, «Self-sustaining treatment as a novel alternative for the stabilization of anaerobic digestate,» *Journal of Environmental Management*, nº 264, p. 110544, 2020.
- [55] Calorimetric Bomb Parr 1341 Manual, [En línea]. Available: https://www.parrinst.com/products/oxygen-bomb-calorimeters/1341-plain-jacketbomb-calorimeter/documents/. [Último acceso: 17 Febrero 2023].
- [56] H. K. Wyn, S. Zárate, J. Carrascal y L. Yermán, «A novel approach to the production of biochar with improved fuel characteristics from biomass waste,» Waste and Biomass Valorization, nº 11, pp. 6467-6481, 2020.
- [57] W. Chen, K. Annamalai, R. J. Ansley y M. Mirik, «Updraft fixed bed gasification of mesquite and juniper wood samples,» *Energy*, nº 41, pp. 454-461, 2012.
- [58] N. V. Khartchenko y V. M. Kharchenko, Advanced energy systems, CRC Press, 2013.
- [59] P. R. Bhoi, R. L. Huhnke, A. Kumar, S. Thapa y N. Indrawan, «Scale-up of a downdraft gasifier system for commercial scale mobile power generation,» *Renewable Energy*, nº 118, pp. 25-33, 2018.
- [60] S. Sarker y H. K. Nielsen, «Assessing the gasification potential of five woodchips species by employing a lab-scale fixed-bed downdraft reactor,» *Energy Conversion and Management*, nº 103, pp. 801-813, 2015.
- [61] W. Zhao, Z. Li, G. Zhao, F. Zhang y Q. Zhu, «Effect of air preheating and fuel moisture on combustion characteristics of corn straw in a fixed bed,» *Energy Conversion and Management*, vol. 12, nº 49, pp. 3560-3565, 2008.